



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 G02B 1/11, C09D 133/06, C08F 290/06, 220/30, 220/36</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/22461</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月20日(20.04.00)</p>												
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05668</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月14日(14.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/291757</td> <td>1998年10月14日(14.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/322604</td> <td>1998年11月12日(12.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/345420</td> <td>1998年12月4日(04.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/286321</td> <td>1999年10月7日(07.10.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 巴川製紙所 (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.)(JP/JP) 〒104-8335 東京都中央区京橋一丁目5番15号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>村田 力(MURATA, Chikara)(JP/JP) 大石和也(OHISHI Kazuya)(JP/JP) 松永康弘(MATSUNAGA, Yasuhiro)(JP/JP) 山本智久(YAMAMOTO, Tomohisa)(JP/JP) 〒421-0192 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所 情報メディア事業部内 Shizuoka, (JP)</p>		特願平10/291757	1998年10月14日(14.10.98)	JP	特願平10/322604	1998年11月12日(12.11.98)	JP	特願平10/345420	1998年12月4日(04.12.98)	JP	特願平11/286321	1999年10月7日(07.10.99)	JP	<p>(74) 代理人 末成幹生(SUENARI, Mikio) 〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目6番14号 日立第6ビル4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p>
特願平10/291757	1998年10月14日(14.10.98)	JP												
特願平10/322604	1998年11月12日(12.11.98)	JP												
特願平10/345420	1998年12月4日(04.12.98)	JP												
特願平11/286321	1999年10月7日(07.10.99)	JP												
<p>(54)Title: ANTIREFLECTION MATERIAL AND POLARIZING FILM USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 反射防止材料及びそれを用いた偏光フィルム</p> <div data-bbox="370 1302 1177 1617" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>An antireflection material comprising a transparent substrate, a hard coating layer which is provided, directly or via another layer, on one or both surfaces of the substrate, and an antireflection coating which is provided on the surface of the hard coating layer and has a refractive index lower than that of the hard coating layer, wherein the hard coating layer comprises (1) a polymer containing a (meth)acrylate compound having a fluorene skeleton as a component thereof, or (2) a polymer containing a urethane (meth)acrylate compound as a component thereof and ultra fine particles having a high refractive index, or (3) a radiation- and/or heat-curing resin and surface treated ultra fine particles of titanium dioxide; and a polarizing film using the same. The antireflection material and the polarizing film exhibit excellent antireflection properties and thus can be used for preventing an external light such as the sunshine and the light from a fluorescent lamp from reflecting into a display and providing a clear image free from screen glare or the like without lowering the contrast in an image, and further have good optical stability and excellent resistance to abrasion, chemicals and stains.</p>														

(57)要約

本発明によれば、優れた反射防止性を発揮してディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止し、かつ、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができ、光学的に安定で優れた耐摩耗性、耐薬品性および耐汚染性を示す反射防止材料と偏光フィルムとを提供する。透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ハードコート層を設け、このハードコート層の表面にハードコート層の屈折率よりも低い屈折率を有する反射防止膜を設ける。このハードコート層には、少なくとも、①フルオレン骨格を有する(メタ)アクリレート化合物を重合成分とした重合体を含有するか、②ウレタン(メタ)アクリレート化合物を重合成分とした重合体と高屈折率超微粒子を含有するか、または、③放射線および/または熱硬化型樹脂と表面処理された超微粒子酸化チタンを含有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LRL	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GAB	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BF	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BFG	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CCF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CGH	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CM	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CN	中国	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CU	キューバ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェッコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

反射防止材料及びそれを用いた偏光フィルム

技術分野

本発明は、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、CRT、EL等の画像表示体等に好適に用いられ、特に、耐光性、画像部の防汚性、反射防止、耐薬品性、耐摩耗性に優れた反射防止材料およびそれを使用した偏光フィルムに関する。

背景技術

LCD、PDP、CRT、ELに代表される画像表示装置（以下、これを「ディスプレイ」という。）は、テレビやコンピューターを始めとして、様々な分野で繁用されており、目覚ましい発展を遂げている。最近では、携帯電話、PHS、その他各種携帯端末分野への普及に期待が集まっている。

携帯端末用のディスプレイとしては、軽量、コンパクト、汎用性等の特徴を有するLCDが市場を独占するものと考えられているが、これらの携帯端末にはタッチパネルを搭載し、プラスチックのペンや指で直接触れて操作するものが主流になってきている。そのため、ディスプレイ表面への耐摩耗性、耐薬品性、汚れ防止に対する要求が高まっている。また、これらの機器を屋外での使用も含めた比較的明るいところで使用する場合の太陽光や蛍光灯等の外部光のディスプレイへの映り込みを防止すること、すなわち反射防止に対する要求も強くなっている。これらの要求は、現在、携帯端末機器に限らず、小型から大型に至る様々なディスプレイに波及している。

この問題を解決するため、ディスプレイの表面に屈折率の高い層と屈折率の低い層を、最表面層が低屈折率層となるように、交互に2層以上積層した多層構成を形成することにより、ディスプレイの最表面の反射率を抑える方法が開発された。屈折率の低い層の材料としては MgF_2 や SiO_2 等、屈折率の高い層の材料としては TiO_2 、 ZrO_2 等が挙げられ、通常これらの材料は蒸着やスパッタリ

ングなどの気相法や、ゾルゲル法等により積層される。しかしながら、気相法は、加工装置が高価で大面積の加工に向かず、ゾルゲル法は塗布、焼成を繰り返すため経済性に問題があった。また、ローコストで製造できる方法として、これらの材料を用いた塗料をロールコーターや印刷等により膜形成する提案もなされているが、特性上必要な10 nmオーダーでの膜厚コントロールが充分でないことから、色ムラ（干渉ムラ）に問題があった。

また、ポリエチレンテレフタレート（PET）のような透明基体に、上記で述べたような反射防止層を設けた反射防止フィルムを、ペンや指で直接触れて操作するタッチパネルなどの表面に貼り合わせて使用するような場合は、高度の耐摩耗性、耐薬品性、汚れ防止が要求される。通常、これらの特性を満足するために、前記透明基体と前記反射防止層との間にハードコート層が設けられている。反射防止フィルムの反射防止特性を良くするためには、このハードコート層も屈折率制御する必要がある。

光学的には、ハードコート層を高屈折率化することで、このハードコート層上に、従来のシリカ等からなる低屈折率層を設ければ、ある程度の反射防止材料が得られ、また、反射防止材料の層構成を簡略化することもできる。さらに、この場合、厳しい膜厚コントロールが必要とされる層が、前記低屈折率層のみに限定されるため、上述のロールコーターや印刷による製造も可能になってくる。

従来技術による反射防止材料を構成するハードコート層に用いる樹脂としては、透明な熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、放射線硬化型樹脂などが用いられている。また、必要に応じてこれらの樹脂に、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等が加えられている。このハードコート層の屈折率を高くするためには、高い屈折率を有する超微粒子を前記バインダー樹脂に添加する方法が提案されている。その加工方法としては、上記樹脂と超微粒子を添加剤や溶剤と共に混合、塗料化したものをコーターや印刷により設ける方法が挙げられる。これらの方法によると、ハードコート層の屈折率は前記超微粒子の含有量により、ある程度調節可能であるが、含有量が多くなると、透明性が悪くなったり、耐摩耗性、耐薬品性等の耐久性が悪くなったりする問題があった。また、前記超微粒子の含有量の増加に伴い、成膜過程で前記超微粒子同士がくっつき合っ

て粗大粒子となり、透明性が著しく低下するという問題も有していた。

したがって、このような場合には、フィラーの含有量が少なくて済むように、①バインダー樹脂自身に高い屈折率を有する樹脂を用いるか、②超微粒子の分散性に優れたバインダー樹脂を用いるか、または、③可能な限り屈折率の高い超微粒子を選択的に用いることが望まれる。

高屈折率を持つバインダー樹脂としては、F以外のハロゲン原子や芳香族環、または、S、N、P原子等の高屈折率成分を含む樹脂が挙げられる。しかしながら、上記の樹脂は、屈折率が高くなる反面、塗料中での安定性に問題があり、さらに、脆くなり易く、耐擦傷性、耐光性、着色等においても問題がある。よって、現時点では高屈折率と耐久性を共に満足するハードコート層形成材料として好適なものは提供されていないのが実情である。

また、屈折率の高い超微粒子としては、廉価で、安全性にも優れている酸化チタンが一般に用いられるが、この場合、酸化チタンがもつ光触媒効果により、経時でハードコート層が白濁化してしまい耐光性に問題があった。さらに、酸化チタンの光触媒効果は、紫外線量に依存することから、屋外用途では白濁化が顕著であり、実用上問題を有するものであった。

このように従来 of 反射防止材料では、ハードコート層の高屈折率化と、反射防止材料の表面の耐磨耗性、耐薬品性、耐光性等の耐久性を共に満足することが非常に困難であり、これまで十分なものがなかった。

発明の開示

本発明は、従来技術における上記した実情に鑑みてなされたもので、高屈折率を有し、かつ、耐久性に優れたハードコート層を備えた多層構成により、ディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止し、優れた反射防止性を発揮し、かつ、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができ、耐光性、耐薬品性、耐磨耗性に優れ、屋外用途のディスプレイやタッチパネル等に用いても耐久性のある反射防止材料を提供することを目的としている。また、本発明は、上記反射防止材料を使用した偏光フィルムを提供することも目的としており、これにより、特に、フルカラー液晶ディ

スプレイ等の性能を大幅に向上させることを目的としている。

本発明者は、ハードコート層の屈折率と層の強度とを共に高めるために、ハードコート層の主たる成分となる樹脂について検討を重ねた結果、樹脂に含有させる成分にフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を重合成分として用いるとバインダー樹脂の高屈折率化に極めて効果的であることを見出した。よって、本発明の第1実施形態の反射防止材料は、上記知見に基づいてなされたもので、透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ハードコート層を設け、このハードコート層の表面にハードコート層の屈折率よりも低い屈折率を有する反射防止膜を設けた反射防止材料において、ハードコート層は、少なくともフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体を含有することを特徴としている。

また、本発明者は、ハードコート層中の高屈折率超微粒子の分散性やハードコート層の耐摩耗性等の耐久性について検討を重ねた結果、特定の化合物と高屈折率超微粒子とを組み合わせると極めて効果的であることを見出した。よって、本発明の第2実施形態の反射防止材料は、上記知見に基づいてなされたもので、透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、このハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設けたことを特徴としている。

さらに、本発明者は、ハードコート層の屈折率を高くして良好な反射防止性を達成すると共に耐久性を高めるために、ハードコート層の主たる成分となる樹脂と高屈折率超微粒子について検討を重ねた結果、放射線、熱の何れか、またはその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを組み合わせると極めて効果的であることを見出した。すなわち、本発明の第3実施形態の反射防止材料は、上記知見に基づいてなされたもので、透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、放射線、熱、またはその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なく

とも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを少なくとも含有するハードコート層が設けられ、該ハードコート層上に反射防止膜が設けられたことを特徴としている。

以下、本発明のより好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明における第1実施形態から第3実施形態は、ハードコート層の組成が異なる以外は同様の組成および構成とすることができる。

(1) 反射防止材料

A. 透明基体

本発明の反射防止材料に使用する透明基体としては、公知の透明なフィルム、ガラス等を使用することができる。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリアクリレート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニールアルコール等の各種樹脂フィルムおよび石英ガラス、ソーダガラス等のガラス基材等を好適に使用することができる。PDP、LCDに用いる場合は、PET、TACが好ましい。

これら透明基体の透明性は高いもの程良好であるが、光線透過率（JIS C-6714）としては80%以上、より好ましくは90%以上が良い。また、その透明基体を小型軽量の液晶ディスプレイに用いる場合には、透明基体はフィルムであることがより好ましい。透明基体の厚さは、軽量化の観点から薄いほうが望ましいが、その生産性を考慮すると、1～700 μ mの範囲のもの、好ましくは25～250 μ mを使用することが好適である。

また、透明基体に、アルカリ処理、コロナ処理、プラズマ処理、フッ素処理、スパッタ処理等の表面処理や、界面活性剤、シランカップリング剤等の塗布、またはSi蒸着などの表面改質処理を行うことにより、透明基体とハードコート層、または他の層との密着性を向上させることができる。なお、透明基体の表面改質処理は、例えば、ケイ素化合物、チタン化合物等の無機系の材料で透明基体表面を均一に被覆することが耐光性向上の面から好ましい。

さらに、透明基体の表面には、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止層を設けても良い。帯電防止層は、アルミニウム、錫等の金属、ITO等の金属酸化膜を蒸着、スパッタ等で極めて薄く設ける方法、アルミニウム、錫等の金属微粒子やウイスカー、酸化錫等の金属酸化物にアンチモン等をドーブした微粒子やウイスカー、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンと金属イオンや有機カチオンなどの電子供与体（ドナー）との間でできた電荷移動錯体をフィラー化したもの等をポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等に分散し、ソルベントコーティング等により設ける方法、ポリピロール、ポリアニリン等にカンファースルホン酸等をドーブしたものをソルベントコーティング等により設ける方法等により設けることができる。帯電防止層の透過率は光学用途の場合、80%以上が好ましい。

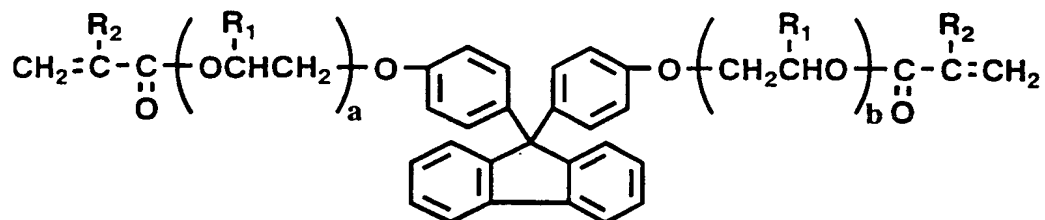
B. ハードコート層

次に、本発明におけるハードコート層について説明する。なお、本発明でいうハードコートとは、鉛筆硬度試験（JIS K5400）でH以上の硬度を示すものをいう。また、本発明でいう高屈折率および低屈折率とは、互いに隣接する層との相対的な屈折率の高低の関係をいう。

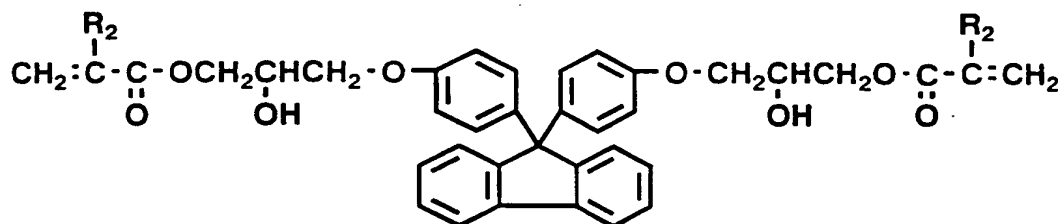
① 第1実施形態

本発明の第1実施形態のハードコート層の樹脂組成には、少なくとも下記の化学式1で表されるフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物および／または化学式2で表されるフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物（A成分）を重合成分とし、これに重合開始剤を用いて重合した重合体を含有しており、特に、該（メタ）アクリレート化合物に加えて、下記化学式3で表されるウレタン（メタ）アクリレート化合物および／または化学式4で表されるウレタン（メタ）アクリレート化合物（B成分）を共重合成分として併用して重合した共重合体が好適である。以下、これらの化合物について説明する。

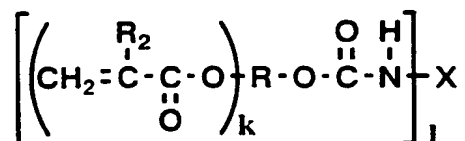
化学式 1



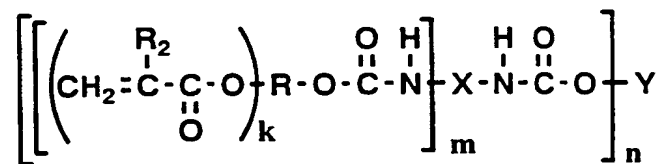
化学式 2



化学式 3



化学式 4



式中、Rは多価アルコール残基、R₁は水素原子、CH₃またはC₂H₅、R₂は水素原子またはCH₃、Xはイソシアネート残基、Yは多価アルコール残基を表す。aおよびbは1～5の整数、kは2～5の整数、lは2～3の整数、mは1～2の整数、nは2～6の整数を表す。

前記A成分のフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物は、化学式1または化学式2で表される化合物のいずれのものも使用することができる。特に好ましくは、化学式1においてa、bが1、R₁、R₂が水素原子の最も基本的

な化合物である。

前記B成分のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、化学式3または化学式4で表される。化学式3のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とイソシアネート化合物の反応生成物の中で（メタ）アクリレート基を少なくとも4個有する化合物である。また、化学式4のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とイソシアネート化合物とポリオール化合物の反応生成物の中で（メタ）アクリレート基を少なくとも4個有する化合物である。また、上記のウレタン（メタ）アクリレートを得る方法としては、いずれの公知の方法も用いることができる。

水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等を挙げるることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。

イソシアネート化合物としては、o-トリルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、4-ジフェニルメタンイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、およびこれらのビュレット化物、ヌレート化物等の重縮合物を挙げるることができる。これらは単独でも複数組み合わせて使用することも可能である。特に好ましくは、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート化物、イソホロンジイソシアネートのヌレート化物等が挙げら

れる。

ポリオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、カルボン酸含有ポリオール等の脂肪族多価アルコール、各種ビスフェノールのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド反応物、ビスフェノールフルオレンのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド反応物等の芳香族多価アルコール、また脂肪族、芳香族に関わらず、化学式2で表されるような、分子中に(メタ)アクリロイル基を有するポリオールが挙げられる。特に好ましくは、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ビスフェノキシエタノールフルオレン等が挙げられる。

上記で説明した化合物の他に、粘度、架橋密度、耐熱性、耐薬品性など塗料および塗工膜の特性をコントロールするために、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合した組成物を用いることもできる。モノマーの例としては、スチレン、アクリル酸メチル、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシアクリレート等の単官能アクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパン安息香酸エステル等の多官能アクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、メトキシポリエチレンメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-

ヒドロキシブチルメタクリレート等の単官能メタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート等の多官能メタクリレート等のメタクリル酸誘導体等を挙げることができる。オリゴマー、プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アルキッドアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート等のアクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ系化合物等を挙げることができる。これらは単独、もしくは複数混合して使用しても良い。モノマーは硬化膜の可とう性が要求される場合は少なめにし、さらに架橋密度を低くするためには、1官能、2官能の(メタ)アクリレート系モノマーを使用することが好ましく、逆に、硬化膜に耐熱性、耐摩耗性、耐溶剤性等過酷な耐久性を要求される場合は、モノマーの量を増やし、3官能以上の(メタ)アクリレート系モノマーを使用することが好ましい。

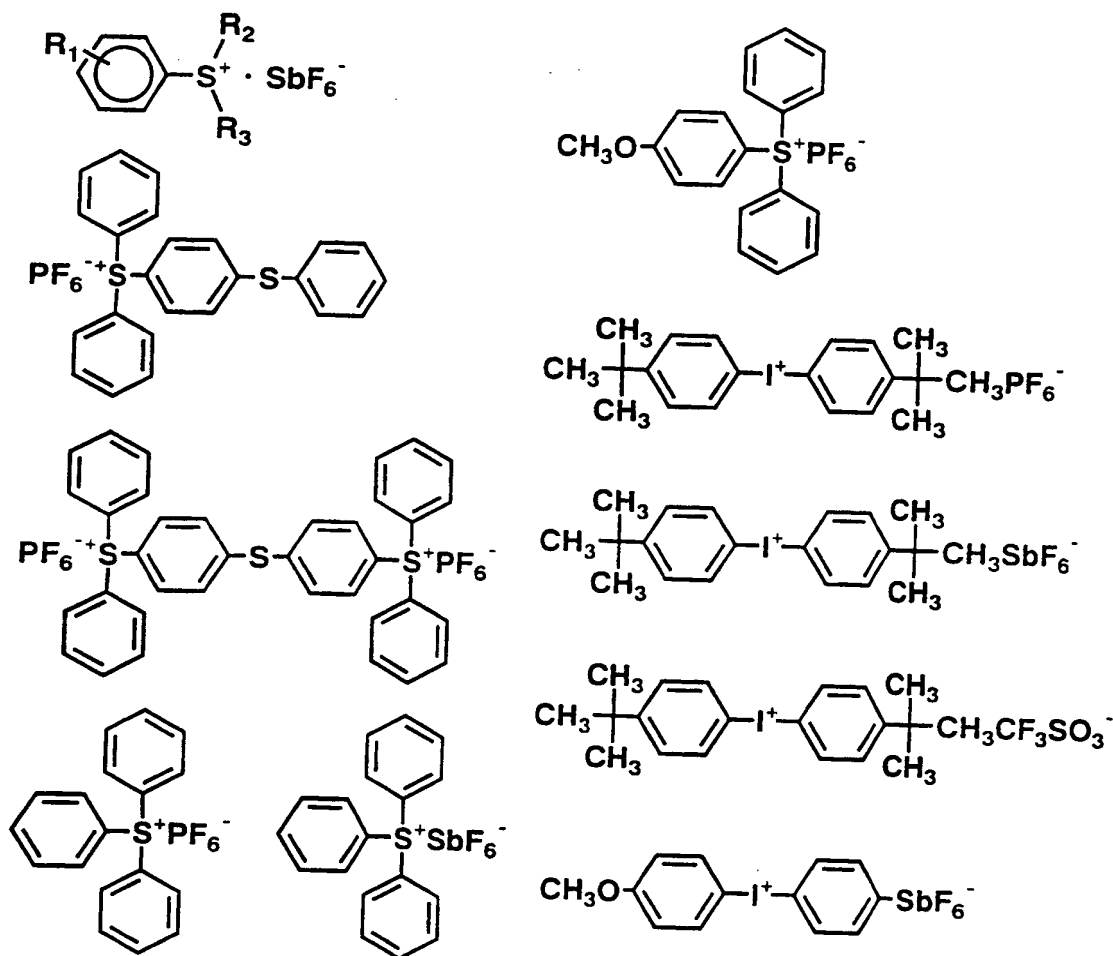
ハードコート層に使用することができる熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用しても良い。透明基体がプラスチックである場合は、熱硬化温度を高く設定することができない。特に、PET、TACを使用する場合には、使用する熱硬化型樹脂は、100℃以下で硬化することが望ましい。

上記ハードコート層形成用の樹脂における屈折率は、A成分の比率を上げることにより高めることができるが、B成分を併用するとより優れた耐擦傷性が得られる。しかしながら、耐擦傷性を向上するためにB成分の比率を多くすると屈折率が低くなる。このため、A成分とB成分の混合比は両成分の合計を100重量部とした場合、A成分20～90重量部に対して、B成分80～10重量部であることが好ましい。特に好ましくは、A成分50～80重量部に対して、B成分50～20重量部が良い。

重合開始剤としては、熱、または可視光線、紫外線等のエネルギー線等により活性ラジカルを発生するものであれば特に制限なく使用することができる。熱で

活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、2, 2'-アゾピス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物などが挙げられる。エネルギー線で活性ラジカルを発生するものとしては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2, 4-ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルベンゾイルオキサイド、下記化学式5に記載の化学式からなるカチオン重合開始剤等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用することができる。

化学式 5



また、促進剤（増感剤）として、N、N-ジメチルパラトルイジン、4，4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミン系化合物を混合して使用することもできる。この場合の添加量は、樹脂成分に対して0.1～5.0重量%の範囲が好ましい。

上記ハードコート層形成用の樹脂において、重合開始剤の比率は、A成分とB成分の合計量を100重量部とした場合、該合計量100重量部に対し、0.01～5重量部が好ましく、特に好ましくは1～3重量部である。重合開始剤が多すぎる場合、未反応の重合開始剤の分解物が層の強度の低下や樹脂の着色の原因となることがあり、逆に少なすぎる場合には、樹脂が固まらなくなる。また、可視光線、紫外線等のエネルギー線による重合開始剤においては、照射エネルギー

線の波長域に吸収を持つフィラーが使用されることがあり、この場合には重合開始剤の比率を上げる必要がある。

上記硬化型樹脂を使用したハードコート層の硬化に伴う体積収縮率（下記方法より算出）は、20%以下が望ましい。体積収縮率が20%より大きくなると、透明基体がフィルムの場合はカールが著しくなり、また基材がガラス等リジットな材料系の場合はハードコート層の密着性が低下する。

$$\text{体積収縮率} : D = (S - S') / S \times 100$$

S : 硬化前の比重

S' : 硬化後の比重

（比重はJIS K-7112のB法ピクノメーター法により測定）

さらに、本発明におけるハードコート層には、硬化型樹脂成分に対し、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、t-ブチルハイドロキノン等の安定化剤（熱重合禁止剤）を添加しても良い。添加量は、硬化型樹脂成分に対し、0.1～5.0重量%の範囲が好ましい。

また、ハードコート層のバインダー樹脂に高屈折率のフィラーを含有させることにより、ハードコート層の屈折率を調整することができる。該フィラーの屈折率は、ハードコート層の樹脂成分の屈折率よりも相対的に高く、かつ、1.6～2.7の範囲にあることが望ましい。フィラーの具体例としては、ZnO（屈折率 $n=1.9$ ）、TiO₂（ $n=2.3 \sim 2.7$ ）、CeO₂（ $n=1.95$ ）、Sb₂O₃（ $n=1.71$ ）、SnO₂（ $n=1.95$ ）、ITO（ $n=1.95$ ）、Y₂O₃（ $n=1.87$ ）、La₂O₃（ $n=1.95$ ）、ZrO₂（ $n=2.05$ ）、Al₂O₃（ $n=1.63$ ）、HfO₂（ $n=2.0$ ）、Ta₂O₅等が挙げられる。これらのフィラーは単独または混合して使用され、有機溶媒または水に分散したコロイド状になったものが用いられる。特に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等の有機溶媒に分散されたオルガノゾルが、ハードコート層に用いる樹脂に対する分散性の点において良好であり、その粒径としては、1～100nm、塗膜の透明性から好ましくは、5～20nmであることが望ましい。また、バインダー樹脂に対するフィラーの含有量は、70%以下が好ましい。フィラーの含有

量増加に伴い、ハードコート層の耐摩耗性、耐薬品性等の耐久性が低下する。よって、含有量は可能な限り少なくすることが好ましい。

本発明において、透明基体の片面または両面に、直接または他の層を介してハードコート層を設ける方法としては、上記で述べた樹脂中に、必要に応じてフィラーや水または有機溶媒を混合し、これをペイントシェーカー、サンドミル、パールミル、ボールミル、アトライター、ロールミル、高速インペラー分散機、ジェットミル、高速衝撃ミル、超音波分散機等によって分散して塗料またはインキとし、これをエアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバースコーティング、トランスファロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスコーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングやフレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷手法により透明基体の片面または両面上に単層もしくは多層に分けて設け、溶媒を含んでいる場合は、熱乾燥工程を経て、熱またはエネルギー線（紫外線の場合、光重合開始剤が必要）照射等により塗工層もしくは印刷層を硬化させることによって得る方法が挙げられる。なお、放射線が電子線による場合は、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000 KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線の場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアマイド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.1 μ m以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を添加しても良い。帯電防止剤は、

上述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用できる。

上記のようにして形成されるハードコート層は、その屈折率が1.55～1.75の範囲となるようにすることが好ましい。また、ハードコート層の厚さは1～10 μ mの範囲が、好ましくは1～5 μ mの範囲が良い。ハードコート層が1 μ mより薄い場合は、ハードコート層の耐摩耗性が劣化したり、紫外線硬化型樹脂を使用した場合など、酸素阻害により硬化不良を起こす。10 μ mより厚い場合は、樹脂の硬化収縮によりカールが発生したり、ハードコート層にマイクロクラックが発生したり、さらに、透明基体との密着性が低下したりする。

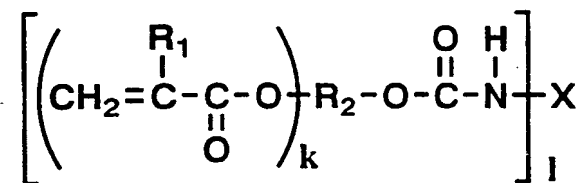
② 第2実施形態

本発明の第2実施形態のハードコート層を構成する樹脂、様々な特性を向上させるために添加することができる化合物、およびハードコート層の形成方法については、ほぼ第1実施形態と同様であるが、第2実施形態に特有な点について以下に説明する。

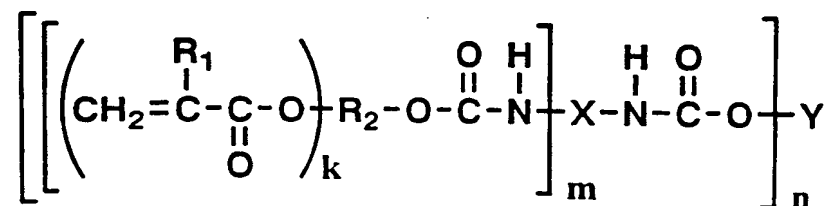
ハードコート層を構成する樹脂としては、放射線、熱のいずれかもしくはそれらの組み合わせにより硬化する樹脂を用いることができるが、少なくともウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体を含有させることが必須であり、これにより、ハードコート層の屈折率と層の強度とを共に高めることができる。

前記ウレタン化合物は、下記化学式6または化学式7で表される。化学式6のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とイソシアネート化合物の反応生成物の中で（メタ）アクリレート基を少なくとも2個有する化合物である。また、化学式7のウレタン（メタ）アクリレート化合物は、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とイソシアネート化合物とポリオール化合物の反応生成物の中で（メタ）アクリレート基を少なくとも2個有する化合物である。また、上記のウレタン（メタ）アクリレートを得る方法としては、いずれの公知の方法も用いることができる。

化学式 6



化学式 7



式中、 R_1 は水素原子または CH_3 、 X はイソシアネート残基、 R_2 および Y は多価アルコール残基を表す。 k は1～5の整数、 l は1～3の整数、 m は1～2の整数、 n は1～6の整数を表す。ただし、 k と l 、また、 k と l と m が同時に1であることはない。

上記の水酸基含有（メタ）アクリレート化合物、イソシアネート化合物、およびポリオール化合物は、第1実施形態で挙げた化合物を使用することができ、さらに、塗料および塗工膜の特性をコントロールするために用いられる化合物、重合開始剤、促進剤（増感剤）、安定化剤（熱重合禁止剤）についても第1実施形態で挙げた化合物を使用することができる。

上記のような少なくともウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分として含有する組成物を硬化することにより、ハードコート層は形成される。かかる樹脂を硬化するためには、例えば、紫外線、電子線、X線などの放射線を照射すれば良いが、必要に応じて適宜重合開始剤を添加することができる。具体的には、第1実施形態で挙げた化合物を使用することができ、重合開始剤の含有量としては、硬化型樹脂成分に対し、0.1～10重量%の範囲が、好ましくは3～7重量%の範囲が好適である。

また、第2実施形態においては、第1実施形態と同様に、ハードコート層に汎

用の硬化型樹脂を用いることができる。この硬化型樹脂の透明性は高いほど良く、光線透過率（J I S C-6714）としては、透明基体同様、80%以上、特に90%以上が好ましい。反射防止材料の透明性は該硬化型樹脂の屈折率によって影響を受けるが、屈折率は、1.55～1.70の範囲、特に、1.60～1.70の範囲が好ましく、この範囲を越えると反射防止効果が損なわれる。

さらに、前記樹脂を高屈折率にするためには、芳香環やBr、I、Cl等のハロゲン化元素を含むものを選定してもよい。芳香環を含む樹脂の例としては、ポリスチレン等のスチロール樹脂、PET、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。また、ハロゲン化元素を含む樹脂の例としては、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。また、S、N、P等を含む樹脂も高屈折率であり、例えば、ポリビニルピリジン、ポリビスフェノールSグリシジルエーテル等が挙げられる。

第2実施形態においては、前記ウレタン（メタ）アクリレート化合物を必須成分としていることにより、ハードコート層のバインダー樹脂に高屈折率超微粒子を添加した場合に優れた分散性を示すことができ、これにより、ハードコート層の屈折率を容易に調整することが可能であり、反射防止効果をさらに向上させることができる。第2実施形態における高屈折率超微粒子化合物としては、第1実施形態で挙げた化合物を好適に使用することができるが、これらの超微粒子は、粒径30nm以下のゾルとして用い、単独または混合して使用することが好ましい。

該超微粒子をゾルにするには、公知の方法により行うことができる。例えば、TiO₂のコロイド溶液は、1～40重量%の濃度となるようにTiO₂粉末を水または有機溶媒の分散液に懸濁し、酸を添加してpHを1～7の範囲内とし、陽イオン交換体に接触させるか、またはアルカリを添加してpHを7～14の範囲内とし、陰イオン交換体に接触させることにより調製される。イオン交換体との接触は、チタニア粉末の懸濁液がゾル状になるまで行われるが、室温～200℃の範囲では、0.5～200時間処理することによりTiO₂微粒子が均一に分散したチタニアゾルとなる。

分散液となる有機溶媒としては、アルコール、グリコール、エステル、芳香族

系などの溶媒を使用することができ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。また、酸化チタン粒子の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、界面活性剤、高級脂肪酸またはその塩等により表面処理することにより、キシレン、トルエンなどの低極性有機溶剤をチタニアゾルの分散液とすることもできる。

pH調整のために添加する酸としては、塩酸、硝酸、酢酸、塩素酸、クロロ酢酸などの一塩基酸、硫酸などの二塩基酸、リン酸などの三塩基酸が挙げられ、これらの酸は単独または複数混合して使用することができる。また、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどの窒素化合物が挙げられ、これらのアルカリは単独または複数混合して使用することができる。

チタニアゾルの製造に際して、酸またはアルカリの添加量は、チタン (Ti) 1等量に対して $5 \times 10^{-4} \sim 0.05$ 等量、好ましくは $2.5 \times 10^{-3} \sim 0.025$ 等量の範囲が良い。

イオン交換体は、イオン交換能を有する物質であればいずれのものでも使用することができる。陽イオン交換体としては、強酸性または弱酸性陽イオン交換樹脂、キレート樹脂、イオン交換膜、ゼオライトなどが挙げられる。また、陰イオン交換体としては、強塩基性または弱塩基性陰イオン交換樹脂、キレート樹脂、イオン交換膜などが挙げられる。これらのイオン交換体は、単独または組み合わせて使用することができる。イオン交換体がイオン交換樹脂またはゼオライトの場合には、1 kg の TiO_2 に対して 1 ~ 10 L の割合で用いられる。

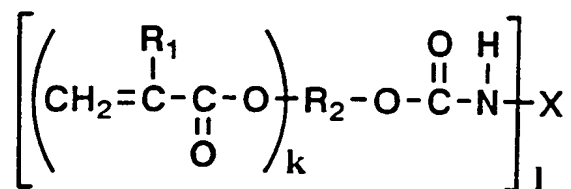
上記方法により得られたチタニアゾルは、減圧蒸留または限外濾過等により濃縮し、これに水または有機溶媒を加えることができ、必要とする組成のチタニアゾル懸濁液に調製することができる。本発明における超微粒子フィラーのゾル懸濁液は、有機溶媒を用いることが望ましい。また、その粒径は、30 nm 以下、塗膜の透明性から好ましくは、20 nm 以下であることが望ましい。

③ 第3実施形態

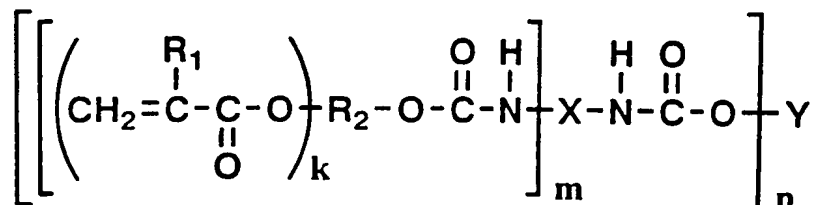
本発明における第3実施形態のハードコート層を構成する樹脂、様々な特性を向上させるために添加することができる化合物、およびハードコート層の形成方法については、ほぼ第1実施形態と同様であるが、第3実施形態に特有な点について以下に説明する。

第3実施形態のハードコート層を構成する樹脂としては、第1実施形態に挙げた樹脂を使用することができるが、これらの中でも、特に、前記第2実施形態に用いられる下記化学式6および化学式7で表されたウレタン（メタ）アクリレート化合物が基材との密着性、耐磨耗性、耐薬品性に優れていることから好ましい。

化学式6



化学式7



式中、 R_1 は水素原子または CH_3 、 X はイソシアネート残基、 R_2 および Y は多価アルコール残基を表す。 k は1～5の整数、 l は1～3の整数、 m は1～2の整数、 n は1～6の整数を表す。ただし、 k と l 、また、 k と l と m が同時に1であることはない。

また、本実施形態におけるハードコート層は、上記の如き硬化性の樹脂にケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを含有することが必須であり、これにより、ハードコート層を高屈折率に調整する

ことができる。

第3実施形態で用いる超微粒子酸化チタンの製造プロセスは、基本的に、酸化チタンの超微粒子を作製する工程と、その酸化チタン超微粒子にケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の化合物で表面処理することにより、酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンとする工程とからなる。その製造方法としては、例えば湿式化学法や気相法が用いられるが、これらに限定されるものではない。

湿式化学法による製造方法としては、第2実施形態に示したような従来公知のチタニアゾルの製造方法がそのまま適用できる。この具体例を以下に示す。

まず、含水チタン酸ゲルまたはゾルを調製する。含水チタン酸ゲルは、例えば塩化チタン、硫酸チタンなどのチタン塩の水溶液にアルカリを加え、中和し作製する。また、含水チタン酸ゾルは、チタン塩の水溶液をイオン交換樹脂に通して陰イオンを除去することによって得られる。これらのゾルあるいはゲルは、上記の方法に限らず、従来公知の方法が用いられる。なお、上記の含水チタン酸とは、酸化チタン水和物またはチタンの水酸化物を意味する。

次に、調製した含水チタン酸ゲルまたは含水チタン酸ゾルあるいはこれらの混合物に、過酸化水素を加え、含水チタン酸の水溶液を作製する。この際、必要に応じて、加熱あるいは攪拌することが好ましい。TiO₂濃度としては、約10重量%以下、好ましくは約5重量%以下であることが望ましい。10重量%を越えると、含水チタン酸の溶解に時間を要し、未溶解状態のゲルが沈殿したり、あるいは水溶液の粘度が高くなる。加える過酸化水素の量は、H₂O₂/TiO₂重量比で1～6、好ましくは2～5の範囲が良い。H₂O₂/TiO₂重量比が1未満では、含水チタン酸が完全に溶解せず、未溶解のゲルまたはゾルが残ってしまい、6を越える場合は、未反応の過酸化水素が系内に大量に残存することとなり、次の工程に影響を与えるため好ましくない。反応温度は50℃以上、好ましくは70℃以上であることが望ましい。

次いで、上記のようにして得られる含水チタン酸を溶解した水溶液（チタン酸水溶液）に無機化合物を所定量混合して60℃以上、好ましくは80℃以上に加熱し、チタン酸を加水分解する。こうすることによって均一なチタニア粒子が分

散したチタニアゾルが得られる。

前記無機化合物としては、化学元素の周期律表においてA 1等の第III族、Ti、Zr、Si、Sn等の第IV族、V、Sb等の第V族、W等の第VI族、およびFe等の第VIII族から選ばれた1種または2種以上の元素の酸化物、水酸化物、またはオキシ酸あるいはオキシ酸塩などが好ましく、中でも特にチタニアゾルが好ましい。これらの無機化合物は固体状で加えても良く、または水溶液として混合しても良い。好ましい方法としては、これら無機化合物のゲル、もしくはゾルを用いる。ゾルを用いる場合の分散粒子の平均粒径は25nm以下、好ましくは10nm以下であることが望ましい。

無機化合物の混合量増加に伴い、チタニアゾルの長期安定性、耐光性が増し、高濃度のゾルが得られるが、ある一定量を越えるとこれらの効果は見られなくなり、かえってチタニアゾルの効果を損なうようになってしまう。混合量が少なすぎる場合は、チタニアゾルの粒径が不均一になったり、粒子同士の凝集が起こるなどの問題が出てくる。混合すべき無機化合物の量としては、チタン酸水溶液中のチタン重量を TiO_2 に換算した値と、無機化合物の重量を酸化物(MO_x)に換算した値の比 MO_x / TiO_2 (重量比)として0.01~0.40の範囲であることが好ましい。チタン酸水溶液と無機化合物の混合については、両者を一気に混合しても良いし、少しずつ混合し、反応が進むに従って、残りを加えても良く、特に制限はない。無機化合物は、チタン酸水溶液を加熱加水分解する前であれば、特に、配合するタイミングとしては制約はない。無機化合物がないと得られるチタニアゾルは不安定で、濃縮するとゾルが壊れ、沈殿する。この様にして得られたチタニアゾルの全固形分は7重量%以下であることが好ましい。7重量%を越えるとチタニア粒子の凝集が起こりやすい。

次に、上記で得られたチタニアゾルにケイ素化合物、ジルコニア化合物、アルミニウム化合物、錫化合物およびセシウム化合物から選ばれる化合物の1種以上を作用させることにより、本発明でいう表面処理された超微粒子酸化チタンを形成する。以下にその例を示す。

チタニアゾルにケイ素化合物を添加する場合は、ケイ酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂で脱アルカリして得られるケイ酸液、ケイ酸アルカリを酸で中和し

て得られるシリカゾル、あるいはエチルシリケートなどのアルコキシドまたは加水分解物などのケイ素化合物の溶液または分散液等が用いられる。シリカの粒径としては、25 nm以下であることが好ましい。チタニアゾルにこれらのケイ素化合物の溶液もしくは分散液を添加する方法は、それぞれの溶液もしくは分散液の固形分濃度に応じ選択される。両者の固形分濃度が希薄な場合は、両者を一気に混合する方法でも支障はない。チタニアゾルが濃厚な場合、ケイ素化合物の溶液もしくは分散液は、その濃度によらず、徐々に添加することが好ましい。添加もしくは混合時の液の温度は、60℃以上が好ましい。ただし、エチルシリケートなどのアルコキシドを用いるときは、シリカのコロイド粒子の生成を防止するために、40℃以下の比較的低温で徐々に添加し、添加終了後、60℃以上の温度に昇温し、反応を完結することが好ましい。混合液のpHは6～10の範囲が好ましい。

この様にして反応させたケイ素化合物は、チタニアゾルのチタニア粒子表面にケイ素の酸化物、または水酸化物として吸着する。あるいはチタニア粒子とこれらの酸化物または水酸化物が反応するなどしてチタニア粒子表面を改質する。

ジルコニア化合物、アルミニウム化合物、錫化合物、セシウム化合物も上記のケイ素化合物同様、ジルコニウム塩やアンモニウム塩等の水溶液または分散液を用い、上記同様チタニアゾルに混合、反応させることによって、チタニアゾルのチタニア粒子表面にそれぞれの酸化物、または水酸化物として吸着するか、あるいはチタニア粒子表面を改質し、必要に応じて下記に述べるように濃縮することによって、本発明でいう表面処理された超微粒子酸化チタンを得ることができる。

これら5つの化合物の水溶液または分散液をチタニアゾルに添加する場合、2種以上を一緒に用いても良い。また、繰り返し処理を行い、多重膜としても良い。その場合の組み合わせに特に制限はない。

これら添加される化合物が酸化物および／または水酸化物として表面に付着あるいは処理される量は、酸化物としての総量 (MO_x) に換算した場合の処理量のチタニアゾルの TiO_2 に対する重量比の値が0.1～0.5の範囲であることが望ましい。0.1より小さい場合は、光触媒効果を防ぐことができなくなり、耐光性が悪くなる。0.5より大きい場合は、表面処理された超微粒子酸化チタ

ン粒子の屈折率が十分得られないおそれがあり、ハードコート層の高屈折率化が損なわれたり、これを補うために該超微粒子酸化チタンの使用量を多くすると反射防止材料表面の耐摩耗性が損なわれることになって両立が困難になる。

この様にして表面処理を行ったチタニアゾルは、広いpH領域で安定である。また、固形分濃度を30%程度まで濃縮することも可能である。濃縮方法としては、蒸発法、限外濾過法等公知の方法で行うことができる。さらにまた、分散媒を有機溶媒と置換しても安定である。最終的にできあがった超微粒子酸化チタン粒子の粒径は30nm以下、好ましくは15nm以下が良い。30nmを越えるとハードコート層の透明性が悪くなる。

気相法で超微粒子酸化チタンを得る方法としては、蒸着技術が流用される。例えば、真空チャンバーに金属チタンのバルクを入れ、 10^{-4} Pa以下に減圧する。金属チタンを加熱してバルク表面からチタン原子を蒸発させ、その後、これと酸素を反応させる。反応によって得られた酸化チタン分子をヘリウム等の不活性ガス中に導入し、冷却、固化させる。このようにして30nm以下の超微粒子酸化チタンが得られる。この酸化チタンへの表面処理は、該酸化チタンをコロイド溶液化し、その後は上記の湿式化学法で述べた方法と同様にして、行うことができる。

酸化チタンの結晶構造は、ブルッカイト型、アナターゼ型、ルチル型の3つに分類されるが、本発明の超微粒子酸化チタンの結晶構造としては、光触媒効果が小さいルチル型が好ましい。高純度のルチル型酸化チタンゾルは、例えば、特開昭62-235215号公報に掲載されている方法で生成したものが使用可能である。

ハードコート層の屈折率は1.55~1.70、好ましくは1.60~1.70の範囲が良い。このような屈折率に調整するための超微粒子酸化チタンの屈折率は1.95以上が良く、好ましくは2.05以上が良い。1.95より小さい場合は、ハードコート層中に超微粒子酸化チタンを大量に含有せしめなければならなくなり、ハードコート層の耐摩耗性、耐光性等耐久性が低下する。超微粒子酸化チタンの含有量は、ハードコート層中の全固形分濃度で20~60%、好ましくは20~45%の範囲が良い。20%以下では、ハードコート層の屈折率は

不充分である。60%を越えると上記で述べたようにハードコート層の耐久性が悪くなる。

C. 反射防止膜

反射防止機能を得るために、ハードコート層上に、屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設ける。まず、単層の反射防止膜について説明する。

単層の場合の反射防止膜の組成は特に限定されるものではないが、その臨界面張力が 20 dy n/cm 以下となるように構成されることが好ましい。臨界面張力が 20 dy n/cm より大きい場合は、反射防止膜に付着した汚れが取れにくくなる。また、反射防止効果を向上させるためには、反射防止膜の屈折率は、 $1.20 \sim 1.45$ であることが好ましい。これらの特徴を有する材料としては、例えば、 LiF (屈折率 $n=1.4$)、 MgF_2 ($n=1.4$)、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ($n=1.4$)、 AlF_3 ($n=1.4$)、 Na_3AlF_6 ($n=1.33$)、 SiO_2 ($n=1.45$)等の無機材料を微粒子化し、アクリル系樹脂やエポキシ系樹脂等に含有させた無機系低反射材料、フッ素系、シリコン系の有機化合物、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂、放射線硬化型樹脂等の有機低反射材料を挙げることができる。透明基体が熱によるダメージを受けやすいTAC、PET等のプラスチックフィルムを使用する場合は、これら反射防止膜の材料としては、放射線硬化型樹脂が好ましい。その中で、特に、フッ素系の含フッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

前記含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン／炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシシラン、さらに、TEFRON AF1600 (デュポン社製、屈折率 $n=1.30$)、CYTOP (旭硝子(株)社製、 $n=1.34$)、17FM (三菱レーヨン(株)社製、 $n=1.35$)、オブスターJN-7212 (日本合成ゴム(株)社製、 $n=1.40$)、LR201 (日産化学工業(株)社製、 $n=1.38$)等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせ

せて使用することも可能である。

また、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート、2-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エチルメタクリレート、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルメタクリレート、3-（パーフルオロ-8-メチルデシル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチルアクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル-1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-9-メチルデシル）-1, 2-エポキシプロパン等のエポキシサイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

しかしながら、これらは耐汚染性には優れているが、ヌレ性が悪いため、組成によってはハードコート層上で反射防止膜がはじくという問題や、反射防止膜がハードコート層から剥がれるという問題が生じるおそれがあるため、放射線硬化型樹脂として用いられるアクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合し、使用することが望ましい。

さらに、5～30 nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルとフッ素系の皮膜形成剤を混合した低反射材料を使用することもできる。該5～30 nmのシリカ超微粒子を水もしくは有機溶剤に分散したゾルは、ケイ酸アルカリ塩中のアルカリ金属イオンをイオン交換等で脱アルカリする方法や、ケイ酸アルカリ塩を鉱酸で中和する方法等で知られた活性ケイ酸を縮合して得られる公知のシリカゾル、アルコキシシランを有機溶媒中で塩基性触媒の存在下に加水分解と縮合することにより得られる公知のシリカゾル、さらには上記の水性シリカゾル中の水を蒸留法等により有機溶剤に置換することにより得られる有機溶剤系のシリカゾル（オルガノシリカゾル）が用いられる。これらのシリカゾルは水系および有機溶剤系のどちらでも使用することができる。有機溶剤系シリカゾルの

製造に際し、完全に水を有機溶剤に置換する必要はない。上記シリカゾルは SiO_2 として0.5～50重量%濃度の固形分を含有する。シリカゾル中のシリカ超微粒子の構造は球状、針状、板状等様々なものが使用可能である。

皮膜形成剤としては、アルコキシシラン、金属アルコキシドや金属塩の加水分解物や、ポリシロキサンをフッ素変性したものなどを用いることができる。上記のような皮膜形成剤を用いることにより、反射防止膜の臨界表面張力が低下して油分の付着を抑制することができる。

また、ディスプレイ表面に静電的に付着するホコリ等の汚れを防止するために帯電防止剤を反射防止膜に添加したり、もしくは反射防止膜上に帯電防止層を設けても良い。前記帯電防止層の厚さは、反射防止効果に影響しない光学膜厚が望まれる。できれば10nm以下が望ましい。なお、帯電防止剤は、前述の帯電防止層で説明した材料がそのまま適用可能である。

本発明の単層の反射防止膜は、上記で述べた低反射材料を用い、ロールコーティングや印刷等によるウェットコーティング法や、真空蒸着、スパッタリング、プラズマCVD、イオンプレーティング等による気相法により、ハードコート層上に設けられる。ウェットコーティング法で設ける場合は、塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスアマイド、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.05 μm 以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。

反射防止膜が良好な反射防止機能を発揮するための厚さについては、公知の計算式で算出することができる。公知の文献（サイエンスライブラリ、物理学9「光学」70～72頁）によれば、入射光が反射防止膜に垂直に入射する場合に、反射防止膜が光を反射せず、かつ100%透過するための条件は次の関係式を満たせば良いとされている。なお、式中 N_0 は反射防止膜の屈折率、 N_s はハードコート層の屈折率、 h は反射防止膜の厚さ、 λ_0 は光の波長を示す。

$$N_0 = N_s^{1/2} \quad \text{式(1)}$$

$$N_0 h = \lambda_0 / 4 \quad \text{式(2)}$$

上記(1)式によれば、光の反射を100%防止するためには、反射防止膜の

屈折率が下層（ハードコート層）の屈折率の平方根になるような材料を選択すればよいことが分かる。ただし、実際は、この数式を完全に満たす材料は見出し難く、限りなく近い材料を選択することになる。上記（２）式では（１）式で選択した反射防止膜の屈折率と、光の波長から反射防止膜の最適な厚さが計算される。例えば、ハードコート層、反射防止膜の屈折率をそれぞれ 1.50、1.38、光の波長を 550 nm（視感度の基準）とし、これらの値を上記（２）式に代入すると、反射防止膜の厚さは 0.1 μ m 前後の光学膜厚、好ましくは 0.10 \pm 0.01 μ m の範囲が最適であると計算される。このように、反射防止膜は極めて薄く、そして極めて均一に設ける必要がある（厚さの面内バラツキはハードコート層との干渉により、色ムラになる）。よって、反射防止膜を設ける方法としては、気相法が好ましい。

次に、反射防止膜を多層で設ける場合について説明する。反射防止膜を多層で設ける場合は、高屈折率層上に低屈折率層を設けた積層構成を 1 組または複数積層したもの、もしくは低屈折率層上に高屈折率層を次いで低屈折率層を設けた積層構成を 1 組または複数積層したものをハードコート層上に設ける。この場合の高屈折率層の屈折率 n は、ハードコート層より高く 1.65～2.70 の範囲にあることが好ましい。また、最表層となる低屈折率層の屈折率は、1.20～1.45 の範囲が好ましく、高屈折率層の下層（ハードコート層側）となる低屈折率層の屈折率は、ハードコート層の屈折率よりも低く、かつ上層である高屈折率層上の低屈折率層より高く、1.35～1.55 の範囲が好ましい。

高屈折率層には、上述の高屈折率超微粒子の説明で述べた材料がそのまま適用可能である。これらは、例えば、蒸着、CVD、スパッタリング等の気相法によりハードコート層上もしくは低屈折率層上に直接設けることができ、粒径を 30 nm 以下のゾルとした高屈折率超微粒子を樹脂や溶剤等と混合した塗料もしくはインクを、例えば、スピンコーター、ロールコーター、印刷等により、ハードコート層上もしくは低屈折率層上に設け、乾燥後、熱や放射線（紫外線の場合は上述の光重合開始剤を使用する）等により硬化させて形成することもできる。高屈折率層の厚さは、0.05～0.15 μ m となるように調節する。

高屈折率層に用いる樹脂は、透明なものであれば任意であり、熱硬化型樹脂、

熱可塑性樹脂、放射線（紫外線を含む）硬化型樹脂等を用いることができる。熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂等を用いることができ、さらに、アルコキシシラン等の加水分解および縮合から得られるシリケート系オリゴマー、例えば、三菱化学社製のMKCシリケートMS 51等の無機系バインダー等も使用することができる。これらの樹脂には、必要に応じて架橋剤、触媒、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤、帯電防止剤等を加えることができる。

放射線硬化型樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリブタジエン樹脂、スピロールアセタール樹脂、ウレタン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の（メタ）アクリレート等のオリゴマーまたはプレオリゴマーおよび反応性希釈剤としてエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマーおよび多官能モノマー等を用いることができる。

上記樹脂を紫外線硬化型樹脂として用いる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、 α -アミロキシムエステル、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミンなどを混合して用いることができる。

最表層および高屈折率層の下層となる低屈折率層には、上記で説明した単層の反射防止膜の材料がそのまま適用できる。反射防止膜とハードコート層の界面（反射防止膜が多層の場合はその各層の界面を含む）には、密着性強度や塗工適性等の向上を目的に、接着層を設けたり、透明基体のところで説明した各種表面処理を施しても良い。前記接着層の厚さは、30 nm以下が好ましい。接着層の材料は特に限定されるものではないが、前述の無機系のバインダーを用いると耐光性が向上し好ましい。

(2) 偏光フィルム

上記構成の反射防止材料の透明基体のハードコート層および反射防止膜が設けられていない他方の面に、偏光基体を介して保護材を積層することにより、偏光フィルムを構成することができる。以下、本発明の偏光フィルムの詳細について説明する。

A. 偏光基体

偏光基体は、透明フィルムを形成できる材料で構成され、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニレン等が使用できる。そして、このような材料を延伸させてフィルム化することにより偏光基体を得ることができる。例えば、2色性素子として沃素または染料を吸着させたポリビニルアルコールを一軸延伸して得られたポリビニルアルコール(PVA)フィルムを用いることが好ましい。偏光基体は10～80 μ mの厚みを有するものが使用される。具体的には、PVAフィルムを一軸方向に3～4倍程度延伸し、高次の沃素イオン中に延伸したPVAフィルムを含浸させることにより偏光基体を得ることができる。

B. 保護材

上記で得られる偏光基体は、強度等が不足しているため裂け易く、湿度変化に対して収縮率が大きいという欠点を有していることから、偏光基体の片面に保護材が積層される。なお、反射防止材料の透明基体も偏光基体の保護材とは反対側の面に張り合わせられて保護材としての機能も奏している。保護材および透明基体は、偏光基体の両面に、ポリエステル系接着剤、ポリアクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤等により接着される。

保護材としては、透明な高分子化合物のフィルム、例えば、トリアセチルセルロース等のセルロース系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム等を使用することができる。中でも、特にトリアセチルセルロースが好ましい。該フィルムの厚さは10～2000 μ mが好ましい。また、これらのフィルムには、特にほう酸等のゲル化剤を使用したり、熱処理やホルマール化を行うことによって、フィルムの耐水性を向上させることが好ましい。また、偏光基体との密着性を向上させるために、偏光基体との接着面の表面エネルギーが5

0 d y n / c m 以上になるように、けん化処理やコロナ処理等の表面処理を行うことが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図である。

図 2 は、本発明の反射防止材料を使用した偏光フィルムの構成を示す概略断面図である。

図 3 は、反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

図 4 は、反射防止材料を使用した偏光フィルムを具備する他の液晶表示体の構成を示す概略断面図である。

図 5 は、画像コントラストの測定装置の配置図を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

以下図面を参照して、本発明の反射防止材料と偏光フィルムをさらに詳細に説明する。

図 1 は、本発明の反射防止材料の構成を示す概略断面図であり、反射防止材料 1 0 は、透明基体 1 1 の片面上にハードコート層 1 2 を有する構成である。なお、ハードコート層 1 2 の表面には反射防止膜が形成されているが、反射防止膜は極めて薄いために図示を省略している（以下においても同じ）。

図 2 は、本発明の偏光フィルム 2 0 の構成を示す概略断面図であり、偏光基体 2 4 の片面に、透明基体 2 1 上にハードコート層 2 2 とを有する反射防止材料 2 3 が設けられ、偏光基体 2 4 の他の面に保護材 2 5 が設けられていることを示している。

図 3 は、本発明の反射防止材料により反射防止性を改善した液晶表示体 3 0 の構成を示すものである。この液晶表示体 3 0 は、上面の液晶パネル 3 1 と下面の導光板装置（E L）やランプ等の背面光源 3 2 とを積層して形成されている。液晶パネル 3 1 には、例えば、ツイステッドネマチック（T N）液晶セルなどが使用可能である。

TN液晶セルは、所望のパターンからなる透明電極付きの2枚のガラス基板33、34の透明電極面33'、および34'上に、ポリイミドの溶液を塗布して配向膜を形成し、これをラビング操作により配向させ、その後、このガラス基板33、34間にネマチック液晶35を注入し、ガラス基板33、34周辺部をエポキシ樹脂等で封着することにより形成される。このネマチック液晶は、配向膜の作用により90°捻れ配向する。このTN液晶セルの2枚のガラス基板の背面光源とは反対側には、図2に示されるハードコート層22を有する反射防止材料23と保護材25とで偏光基体24の両面を保護された偏光フィルム36を、また、その背面光源側には、ハードコート層のない偏光フィルム37を、偏光角度が互いに90°捻れるように貼ることで液晶パネル31が形成される。

上記TN液晶パネル31の透明電極に駆動信号を印加すると信号が印加された電極間には電界が発生する。その際、液晶分子の持つ電子的異方性により、液晶分子の長軸が電界方向と平行になるため、液晶分子による光の旋光性が失われることとなり、その結果、液晶パネルには光が透過しない状態となる。画像の表示はこの時の光透過の差に基づくコントラストにより視覚情報として認識される。上記液晶表示体30においては、液晶パネル31に光を透過させ、液晶パネル31の光の透過する部分と透過しない部分にコントラストを持たせることにより画像表示を可能とするものである。

図4は、本発明の反射防止材料10を使用した他の液晶表示体の構成を示す断面図である。図4において、液晶パネル41は、2枚のガラス基板43、44およびその間に介在するネマチック液晶45と、ガラス基板43、44の外側に位置するハードコート層を有しない上部の偏光フィルム46、ハードコート層を有しない下部の偏光フィルム47および該上部の偏光フィルム46の上に積層された反射防止材料10より構成されている。また、液晶表示体40は、液晶パネル41とその下面に位置する背面光源32を積層して形成されている。

次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお、以下の説明において「部」は「重量部」を意味するものとする。

1. 第1実施形態

[A成分の合成例]

合成例A-1

ビスフェノキシエタノールフルオレン（大阪ガスケミカル（株）社製、商品名BPEF）600g、アクリル酸258g、p-トルエンスルホン酸30g、トルエン1350g、ハイドロキノンモノメチルエーテル1g、およびハイドロキノン0.03gを混合し、100～115℃で還流しながら理論脱水量を得るまで脱水エステル化反応を行った。その後、反応液をアルカリ中和し、10%食塩水で洗浄を行った。洗浄後トルエン除去し、ジアクリレート（A-1）を得た。

合成例A-2

ビスヒドロキシフェニルフルオレン350g、エピクロルヒドリン500g、およびトリエチルベンジルアンモニウムクロライド10gを混合し、還流下50%苛性ソーダ水溶液160gを滴下し、留出水を系外に除去しながら約3時間反応した。次に、水300gを添加し、静置後有機層を分別した後、pHが5になるように酢酸で調整し、その後、水300gで2回水洗した。濃縮して残存する水分とエピクロルヒドリンを除去した。この生成物のエポキシ当量は270であった。ここにトルエン80g、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5g、およびアクリル酸95gを添加し、100℃に加熱し、約15時間反応した。樹脂酸化5mg KOH/g、エポキシ当量7500、固形分85%のジアクリレート（A-2）溶液を得た。

[B成分の合成例]

合成例B-1

ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（水酸基価120mg KOH/g、以下PETAと示す）940g、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと示す）168g、およびジブチル錫ジラウレート（以下DBTLと示す）数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約5時間行い、ウレタンアクリレート（B-1）を得た。

合成例 B-2

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（水酸基価 53 mg KOH/g、以下 DPPA と示す）2200 g、HDI 168 g、および DBTL 数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行い、ウレタンアクリレート（B-2）を得た。

合成例 B-3

HDI 168 g の代わりに2,4-トリレンジイソシアネート174 gを用いる以外は合成例 B-1 と同様にして合成を行い、ウレタンアクリレート（B-3）を得た。

合成例 B-4

HDI 168 g の代わりに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDI と示す）250 gを用いる以外は合成例 B-1 と同様にして合成を行い、ウレタンアクリレート（B-4）を得た。

合成例 B-5

HDI 168 g の代わりにキシリレンジイソシアネート188 gを用いる以外は合成例 B-1 と同様にして合成を行い、ウレタンアクリレート（B-5）を得た。

合成例 B-6

DPPA 3200 g、イソホロンジイソシアネートのヌレート化物666 g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行い、ウレタンアクリレート（B-6）を得た。

合成例 B-7

ビスフェノキシエタノールフルオレン438 g、MDI 500 g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して、反応を約3時間行い、次に、DPPA 2

350 g を添加し、80℃で反応を約6時間行い、ウレタンアクリレート（B-7）を得た。

合成例 B-8

ジメチロールプロピオン酸134 g、MDI 500 g、およびDBTL 数滴を混合し、80℃に加熱して、反応を約6時間行い、次に、PETA 1050 g を添加し、80℃で反応を約6時間行い、ウレタンアクリレート（B-8）を得た。

<実施例 1>

まず、下記分散液の配合よりなる混合物をサンドミルにて30分間分散することによって得られた分散液と、下記配合からなるハードコート層用ベース塗料をディスパーにて15分間攪拌、混合した塗料を、膜厚80 μ m、透過率92%、屈折率1.49からなる透明基体であるトリアセチルセルロース（商品名：フジタック、富士写真フィルム社製）の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥後、出力120 W/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離（ランプ中心から塗工面までの距離）10 cm、処理速度（塗工基体側の水銀灯に対する速度）5 m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ5 μ m、屈折率1.65のハードコート層を形成した。

次に、反射防止膜用の塗料として、含フッ素シリカゾルLR201（全固形分濃度；4%、溶媒；エタノール／ブチルセロソルブ＝50／50、日産化学工業（株）社製）を用い、上記ハードコート層上にスピンコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、120℃で6時間熱キュアーし、厚さ0.1 μ m、屈折率1.38、臨界表面張力16 dyne/cmの反射防止膜を形成し、反射率0.8%の本発明の反射防止材料を得た。

[分散液の配合]

・アンチモンティンオキサイド（ATO）（1次粒子径10 nm）	30部
・分散剤（商品名：A-147、日本ユニカー（株）社製）	3部
・メチルエチルケトン	40部

・メチルイソブチルケトン	60部
[ハードコート層用ベース塗料の配合]	
・A-1	49部
・B-1	21部
・光重合開始剤（商品名：イルガキュア184、チバガイギー社製）	5部
・イソプロピルアルコール	80部

<実施例2～13、比較例1>

ハードコート層用ベース塗料の共重合成分組成を表1に記載の配合に変更した以外は実施例1と同様にして、本発明の実施例2～13および比較例1の反射防止材料を得た。なお、AおよびB成分以外のC成分として、DPPEAまたはPPEAを添加したものもある。ここで、DPPEAは、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（水酸基価53mg KOH/g）、PPEAは、フェニルフェノキシエタノールアクリレートを示す。

<実施例14>

下記配合の反射防止膜用塗料を用いた以外は、実施例1と同様にして、本発明の反射防止材料を得た。

[反射防止膜用塗料の配合]

・シリカゾル	
（粒子径15nmでSiO ₂ として30重量%のシリカ超微粒子を含有するエタノール分散液）	
	10部
・皮膜形成剤	
テトラエトキシシランの加水分解物	
（SiO ₂ として計算して固形分6%）	
	15部
・溶媒	
エタノール	
	53部

<比較例 2>

反射防止膜を設けない以外は実施例 1 と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。

<比較例 3>

ハードコート層を設けない以外は実施例 1 と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。

<比較例 4>

比較例 1 において、ハードコート層用塗料として分散液を用いずにベース塗料のみを用いて（樹脂のみで A T O なし）、ハードコート層を形成した以外は比較例 1 と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。

実施例 1 ～ 1 4、比較例 1 ～ 4 で得られた反射防止材料 1 0 を用い、反射率、耐摩耗性、耐薬品性、臨界面張力、耐汚染性および耐光性を下記方法により測定、評価した。なお、反射防止膜を設けていない比較例 2 はハードコート層表面について評価した。さらに、実施例 1 ～ 1 4、比較例 1 ～ 4 の各反射防止材料 1 0 を用い、図 2 に示される構成のハードコート層付偏光フィルム 2 0 を作製した。次いで、上記ハードコート層付偏光フィルム 2 0 を図 3 に示すようにガラス基板 3 3 に貼り付け、液晶表示体 3 0 を得た。このようにして作製した実施例 1 ～ 1 4、比較例 1 ～ 4 の各液晶表示体 3 0 を用いて、画像コントラストを下記方法により評価した。なお、これらの各液晶表示体 3 0 の画像サイズは、例えば 1 0 . 4 インチとし、解像度は、例えば 8 0 0 × 6 0 0 ドットとして、画像コントラストの評価を行った。

反射率は、分光光度計 U V 3 1 0 0（島津製作所社製）を使用し、波長領域 4 0 0 ～ 7 0 0 n m の範囲の 5 ° の正反射を測定し、J I S Z 8 7 0 1 に従って視感度補正した Y 値で表した。なお、測定は非測定面を黒マジックで完全に黒塗りした状態で行った。反射防止性は、1 . 5 % 以下が特に良好で、4 % を越えるとかかなり悪くなる。

耐摩耗性は、日本スチールウール社製のスチールウール#0000を板紙耐摩耗試験機（熊谷理機工業社製）に取り付け、反射防止材料の反射防止膜面を荷重 200 g/cm^2 にて50回往復させる。その後、その部分のHAZE値の変化 δH （下記計算に基づく）を東洋精機社製HAZEメーターで測定した。耐摩耗性は δH が1.5以下で良好で、5を越えると傷が多くなり、実用上問題となる。HAZE値の測定は反射防止材料単体で行った。

HAZE値変化 $\delta H = \text{試験後のHAZE値} - \text{試験前のHAZE値}$

耐薬品性は、反射防止膜面をイソプロピルアルコールを含ませた綿棒（ジョンソン社製）で50往復擦った後に、表面に傷や剥がれ等著しい変化があった場合を×、変化がない場合を○、その中間を△として評価した。

臨界面張力は、ウィル・ヘルミー法により反射防止材料の反射防止膜面の水とヨウ化メチレンに対する接触角を測定し、コーティングの基礎科学（原崎 勇次著 楨書店発行）p170～171記載の次式に代入、Zismanプロットから、 $\cos \theta - 1$ に外挿した γ_{LV} の値から求めた。

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_c - \gamma_{LV}) \quad \text{ただし、} \gamma_{LV} \geq \gamma_c$$

θ : 固／液の接触角、 γ_{LV} : 液体の表面張力、

γ_c : 臨界面張力、 b : 定数

耐汚染性は、反射防止膜面に菜種油をスポイトで1滴、滴下した後、滴下した菜種油をリグロインを含ませた旭化成社製のベンコットで20往復ラビングする。さらにその後、拭き取った面のSEM写真を撮影し、表面の傷やベンコットの繊維の付着の有無を確認した。表面に傷やベンコットの繊維の付着が顕著に認められる場合を×、全く変化がない場合を○、その中間を△とした。

耐光性は、（株）スガ試験機社製のフェードメーターで200時間試験後の外観変化を目視で観察、外観に全く変化がない場合を○、外観にやや変化が認められる場合を△、外観に著しい変化が認められる場合を×とした。

画面コントラストは、JIS C7072 1988に於ける液晶表示パネルのコントラスト比（CR）測定方法に準拠し、評価した。画像コントラストの評価における光源60－液晶パネル61－測光器62の位置関係を図5に示す。この場合、光源60と液晶パネル61との間は、例えば1cm、液晶パネル61と測

光器 6 2 との間は、例えば 5 0 c m、測光器の開口角は、例えば 5 ° に設定した。
なお、光源には 5 W の E L を使用し、測光器にはミノルタカメラ社製の L S - 1
0 0 を使用した。C R が 3 以上の場合を○、同 2 以上 3 未満の場合を△、同 2 未
満を×とした。

以上の評価結果を表 1 に示す。

表 1

	共重合成分組成				ハードコート 層の屈折率	反射率	耐摩耗性	耐薬品性	臨界 表面張力 (dyn/cm)	耐汚染性	耐光性	画像 コントラスト
	A成分	B成分	C成分	重量比 (A/B/C)								
実施例1	A-1	B-1	-	70/30/0	1.65	0.8	0.3	○	16	○	○	○
実施例2	A-1	B-2	-	60/40/0	1.62	0.9	0.4	○	17	○	○	○
実施例3	A-1	B-3	-	60/40/0	1.62	1.0	0.2	○	15	○	○	○
実施例4	A-1	B-4	-	60/40/0	1.62	1.0	0.5	○	15	○	○	○
実施例5	A-1	B-5	-	60/40/0	1.62	1.0	0.5	○	18	○	○	○
実施例6	A-1	B-6	-	60/40/0	1.62	0.9	0.6	○	16	○	○	○
実施例7	A-1	B-7	-	60/40/0	1.62	1.0	0.8	○	16	○	○	○
実施例8	A-1	B-8	-	60/40/0	1.62	1.0	0.7	○	16	○	○	○
実施例9	A-2	B-8	-	60/40/0	1.62	1.0	0.7	○	15	○	○	○
実施例10	A-1	B-1	DPPA	70/20/10	1.65	0.9	0.9	○	19	○	○	○
実施例11	A-1	-	-	100/0/0	1.68	0.8	2.0	○	15	○	○	○
実施例12	A-1	-	PPEA	60/0/40	1.62	1.0	3.5	○	17	○	○	○
実施例13	A-1	-	DPPA	50/0/50	1.59	1.3	2.8	○	15	○	○	○
実施例14	A-1	B-1	-	70/30/0	1.65	0.9	0.8	○	39	△	○	○
比較例1	-	B-1	PPEA	0/60/40	1.58	1.8	0.8	○	15	○	○	△
比較例2	A-1	B-1	-	70/30/0	1.65	5.5	0.5	○	43	×	○	×
比較例3	-	-	-	-	-	2.2	28.5	×	18	○	○	○
比較例4	-	B-1	PPEA	0/60/40	1.52	2.3	0.9	○	15	○	○	△

表1の結果から明らかなように、本発明の反射防止材料はいずれも良好な反射率および耐久性を有し、優れた特性が得られているのに対し、比較例1～4の反射防止材料では、いずれも反射率に問題を有し、加えて、比較例1および4は、コントラストが劣り、比較例2は、耐汚染性およびコントラストが、比較例3は、耐久性が実用に耐え得るものではなかった。

2. 第2実施形態

[ウレタン（メタ）アクリレートの合成例]

合成例1

ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（水酸基価120mg KOH/g、以下PETAと示す）940g、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと示す）168g、およびジブチル錫ジラウレート（以下DBTLと示す）数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約5時間行い、合成例1のウレタンアクリレートを得た。

合成例2

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（水酸基価53mg KOH/g、以下DPPAと示す）2200g、HDI168g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行い、合成例2のウレタンアクリレートを得た。

合成例3

HDI168gの代わりに2,4-トリレンジイソシアネート174gを用いる以外は合成例1と同様にして合成を行い、合成例3のウレタンアクリレートを得た。

合成例4

HDI168gの代わりに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと示す）250gを用いる以外は合成例1と同様にして合成を行い、合

成例 4 のウレタンアクリレートを得た。

合成例 5

HD I 168 g の代わりにキシリレンジイソシアネート 188 g を用いる以外は合成例 1 と同様にして合成を行い、合成例 5 のウレタンアクリレートを得た。

合成例 6

DPPA 3200 g、イソホロンジイソシアネートのヌレート化物 666 g、および DBTL 数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約 7 時間行い、合成例 6 のウレタンアクリレートを得た。

合成例 7

ビスフェノキシエタノールフルオレン 438 g、MDI 500 g、および DBTL 数滴を混合し、80℃に加熱して、反応を約 3 時間行い、次に、DPPA 2350 g を添加し、80℃で反応を約 6 時間行い、合成例 7 のウレタンアクリレートを得た。

合成例 8

ジメチロールプロピオン酸 134 g、MDI 500 g、および DBTL 数滴を混合し、80℃に加熱して、反応を約 6 時間行い、次に、PETA 1050 g を添加し、80℃で反応を約 6 時間行い、合成例 8 のウレタンアクリレートを得た。

<実施例 15>

下記配合の塗液をディスパーにて 15 分間攪拌、混合した塗料を、膜厚 80 μ m、透過率 92% からなる透明基体であるトリアセチルセルロース（商品名：富士タック UVD 80、富士写真フィルム社製、屈折率 1.49）の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で 2 分間乾燥後、出力 120 W/cm の集光型高圧水銀灯 1 灯を用いて、照射距離（ランプ中心から塗工面までの距離）10 cm、処理速度（塗工基体側の水銀灯に対する速度）5 m/分で紫外

線照射を行い、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ $1.7\mu\text{m}$ 、屈折率 1.53 のハードコート層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル（商品名：LR201、日産化学工業（株）社製（全固形分濃度； 4% 、溶媒；エタノール／ブチルセロソルブ＝ $50/50$ 、日産化学工業（株）社製））を前記ハードコート層上にスピンコーティングにより塗布し、 100°C で1分間乾燥後、 120°C で6時間熱キュアーし、厚さ $0.1\mu\text{m}$ 、屈折率 1.38 、臨界表面張力 11dyn/cm の反射防止膜を形成し、反射率 1.4% の本発明の反射防止材料を得た。

[塗液の配合]

- ・ルチル型二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの複合コロイドのゾル
（全固形分濃度； 20% 、溶媒；メタノール、平均粒径； $10\sim 15\text{nm}$ 、
屈折率； 2.05 、 TiO_2 と ZrO_2 の重量比率； $100/20$ ）225部
- ・合成例1のウレタン（メタ）アクリレート48部
- ・重合開始剤7部
（商品名：イルガキュア#1800、チバスペシャリティケミカル社製）
- ・イソプロピルアルコール50部

<実施例16～22>

ハードコート層の塗液における合成例1のウレタン（メタ）アクリレートをそれぞれ合成例2～8のウレタン（メタ）アクリレートに変更した以外は実施例15と同様にして、本発明の反射防止材料を得た。

<比較例5>

ハードコート層の塗液におけるウレタン（メタ）アクリレートをポリエステル樹脂（商品名：バイロン200、東洋紡社製）に、また、イソプロピルアルコールをメチルエチルケトンとトルエンの混合溶媒（ $1/1$ ）に代えた以外は実施例15と同様にして、厚さ $3.0\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。得られた比較用の反射防止材料は、反射率 2.1% 、臨界表面張力は 14dyn/cm であつ

た。

<比較例 6>

ハードコート層のフィラー（ゾル）を以下の顔料に変更した以外は実施例 15 と同様に、厚さ $3.0\ \mu\text{m}$ のハードコート層を形成して、反射率 2.7% の比較用の反射防止材料を得た。なお、反射防止膜の臨界表面張力は $13\ \text{dyn/cm}$ であった。

・シリカゾル

（商品名：オルガノシリカゾル MIBK-ST、日産化学社製、固形分 30% ）

<比較例 7>

ハードコート層のフィラー（ゾル）を用いない以外は実施例 15 と同様に、厚さ $3.0\ \mu\text{m}$ のハードコート層を形成して、反射率 2.2% の比較用の反射防止材料を得た。なお、反射防止膜の臨界表面張力は $18\ \text{dyn/cm}$ であった。

<比較例 8>

厚さ $80\ \mu\text{m}$ 、透過率 92% のトリアセチルセルロースをそのまま比較用の反射防止材料とした。なお、表面の臨界表面張力は $36\ \text{dyn/cm}$ であった。

実施例 15～22、比較例 5～8 で得られた反射防止材料 10 を用い、反射率、耐摩耗性、耐薬品性、臨界表面張力、耐汚染性および耐光性を上記第 1 実施形態と同様の方法により測定、評価した。なお、反射防止膜を設けていない比較例 8 はハードコート層表面について評価した。さらに、実施例 15～22、比較例 5～8 の各反射防止材料 10 を用い、図 2 に示される構成のハードコート層付偏光フィルム 20 を作製した。次いで、上記ハードコート層付偏光フィルム 20 を図 3 に示すようにガラス基板 33 に貼り付け、液晶表示体 30 を得た。このようにして作製した実施例 15～22、比較例 5～8 の各液晶表示体 30 を用いて、画像コントラストを上記第 1 実施形態と同様の方法により評価した。

以上の評価結果を表 2 に示す。

表 2

	反射率 (%)	耐摩耗性 ($\times 10^{-2}$)	耐薬品性	臨界面張力 (dyn/cm)	耐汚染性	耐光性	画像 コントラスト
実施例15	1.4	2.8	○	11	○	○	○
実施例16	1.3	1.6	○	11	○	○	○
実施例17	1.3	0.6	○	11	○	○	○
実施例18	1.6	0.7	○	18	○	○	○
実施例19	1.0	0.8	○	15	○	○	○
実施例20	1.2	1.2	○	12	○	○	○
実施例21	1.1	1.4	○	14	○	○	○
実施例22	1.5	0.9	○	15	○	○	○
比較例5	2.1	27.0	△	14	○	○	△
比較例6	2.7	10.2	○	13	○	○	△
比較例7	2.2	0.9	○	18	○	○	△
比較例8	4.3	48.0	×	36	×	○	○

表2の結果から明らかなように、本発明の反射防止材料はいずれも良好な反射率と耐久性を有し、優れた特性が得られているのに対し、比較例の反射防止材料では、反射率に問題を有し、比較例5～7ではコントラストが劣り、比較例5、6および8では耐摩耗性が劣り、比較例5および8では耐薬品性も劣り、さらに、比較例8では耐汚染性も実用に耐え得るものではなかった。

3. 第3実施形態

<実施例23>

まず、下記配合からなるハードコート層用塗料をディスパーにて15分間攪拌、混合し、膜厚80 μ m、透過率92%、屈折率1.49からなる透明基体であるトリアセチルセルロース（商品名：フジタックUVD80、富士写真フィルム社製）の片面上に、リバースコーティング方式にて塗布し、100℃で2分間乾燥後、出力120W/cmの集光型高圧水銀灯1灯を用いて、照射距離（ランプ中心から塗工面までの距離）10cm、処理速度（塗工基体の水銀灯に対する速度）5m/分で紫外線照射を行い、塗工膜を硬化させ、厚さ5 μ m、屈折率1.62のハードコート層を形成した。その後、含フッ素シリカゾル（全固形分濃度；4%、溶媒；エタノール／ブチルセロソルブ＝50／50、商品名：LR201、日産化学工業（株）社製）を上記ハードコート層上にスピンコーティングにより塗布し、100℃で1分間乾燥後、100℃で6時間熱キュアーし、厚さ0.1 μ m、屈折率1.38、臨界表面張力11dyn/cmの反射防止膜を形成して本発明の反射防止材料を得た。

[ハードコート層用塗料]

- ・ルチル型二酸化チタンを二酸化ジルコニウムで表面処理した超微粒子酸化チタン
225部
（全固形分濃度；20%、溶媒；メタノール、平均粒径；10～15nm、屈折率；2.05、二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの比率；100重量部／20重量部（TiO₂／ZrO₂））
- ・ウレタンアクリレート
48部
〔ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ

アクリレートの混合物（水酸基価 53 mg KOH/g、以下 DPPA と示す） 2200 g、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下「HDI」という） 168 g、およびジブチル錫ジラウレート（以下「DBTL」という）数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行って得たもの。]

- ・重合開始剤 7 部
（商品名：イルガキュア # 1800、チバスペシャリティケミカル社製）
- ・イソプロピルアルコール 50 部

<実施例 24>

実施例 23 のハードコート層用塗料のウレタンアクリレートとしてペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（水酸基価 120 mg KOH/g、以下 PETA と示す） 940 g、HDI 168 g、および DBTL 数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約5時間行って得たウレタンアクリレートに変更した以外は実施例 23 と同様にして本発明の反射防止材料を得た。

<実施例 25>

実施例 23 のハードコート層用塗料の超微粒子酸化チタンとしてシリカで表面処理したルチル型二酸化チタン（全固形分濃度；20%、溶媒；メタノール、平均粒径；10 nm、屈折率；2.10、二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの比率；100 重量部/15 重量部 (TiO₂/SiO₂)）に変更した以外は実施例 23 と同様にして本発明の反射防止材料を得た。ハードコート層の屈折率は 1.67 であった。

<実施例 26>

実施例 23 のハードコート層用塗料の配合を以下に変更した以外は実施例 23 と同様にして本発明の反射防止材料を得た。ハードコート層は厚さ 7 μm、屈折率 1.60 であった。

[ハードコート層用塗料の配合]

・ルチル型二酸化チタンを二酸化ジルコニウムで表面処理した超微粒子酸化チタン 100部

（全固形分濃度；20%、溶媒；メタノール、平均粒径；10～15nm、屈折率；2.05、二酸化チタンと二酸化ジルコニウムの比率；100重量部／20重量部(TiO₂／ZrO₂))

・ウレタンアクリレート 42部

〔ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（水酸基価53mgKOH/g、以下DPPAと示す）2200g、HDI168g、およびDBTL数滴を混合し、80℃に加熱して反応を約7時間行い得たもの。〕

・ジアクリレート 42部

〔ビスフェノキシエタノールフルオレン（商品名：BPEF、大阪ガスケミカル（株）製）600g、アクリル酸258g、p-トルエンスルホン酸30g、トルエン1350g、ヒドロキノンモノメチルエーテル1g、およびヒドロキノン0.03gを混合し、100℃～115℃で還流しながら理論脱水量を得るまで脱水エステル化反応を行った。その後、反応液をアルカリ中和し、10%食塩水で洗浄後、トルエンを除去して得たもの。〕

・重合開始剤 6部

（商品名：イルガキュア#1800、チバスペシャリティケミカル社製）

・イソプロピルアルコール 50部

<実施例27>

透明基体をTACから75μmPET（商品名：A4300、東洋紡社製）に変更した以外は実施例23と同様にして本発明の反射防止材料を得た。

<比較例9>

実施例23のハードコート層用塗料の配合を以下に変更した以外は実施例23と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。この時のハードコート層の屈折率は1.53であった。

[ハードコート層用塗料]

- ・紫外線硬化型樹脂 119部
(商品名：ユニディック17-806、大日本インキ化学工業社製、
固形分濃度80%、酢酸エチル希釈)
- ・重合開始剤 5部
(商品名：イルガキュア#184、チバスペシャリティケミカル社製)
- ・イソプロピルアルコール 160部

<比較例10>

ハードコート層を設けない以外は実施例23と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。

<比較例11>

実施例23のハードコート層用塗料の配合を以下に変更した以外は実施例23と同様にして比較用の反射防止材料を得た。この時のハードコート層の屈折率は1.70であった。

[ハードコート層用塗料の配合]

- ・アナターゼ型チタニアゾル 175部
(固形分濃度；20%、溶媒；メタノール、平均粒径7nm、屈折率2.3)
- ・紫外線硬化型樹脂 75部
(商品名：ユニディック17-806、大日本インキ化学工業社製、
固形分濃度80%、酢酸エチル希釈)
- ・重合開始剤 5部
(商品名：イルガキュア#1800、チバスペシャリティケミカル社製)
- ・イソプロピルアルコール 30部

<比較例12>

反射防止膜を設けない以外は実施例23と同様にして、比較用の反射防止材料を得た。

実施例 23～27、比較例 9～12 で得られた反射防止材料について、反射率、耐摩耗性、耐薬品性、臨界表面張力、耐汚染性および耐光性を上記第 1 実施形態と同様の方法により評価した。なお、反射防止膜を設けていない比較例 12 はハードコート層表面について評価した。さらに、実施例 23～27、比較例 9～12 の各反射防止材料を用い、図 2 に示される構成のハードコート層付偏光フィルム 20 を作製した。次いで、上記ハードコート層付偏光フィルム 20 を図 3 に示すようにガラス基板 33 に貼り付け、液晶表示体 30 を得た。このようにして作製した実施例 23～27、比較例 9～12 の各液晶表示体 30 を用いて、画像コントラストを上記第 1 実施形態と同様の方法により評価した。

以上の評価結果を表 3 に示す。

表 3

	反射率 (%)	耐摩耗性	耐薬品性	臨界面張力 (dyn/cm)	耐汚染性	耐光性	画像 コントラスト
実施例23	1.3	0.3	○	16	○	○	○
実施例24	1.2	0.4	○	17	○	○	○
実施例25	1.0	0.2	○	15	○	○	○
実施例26	1.4	0.5	○	15	○	○	○
実施例27	1.2	0.5	○	18	○	○	○
比較例9	2.1	0.2	○	15	○	○	△
比較例10	2.3	10.2	×	17	○	○	△
比較例11	0.8	0.3	○	15	○	×	○
比較例12	5.8	0.2	○	39	×	○	×

表 3 の結果から明らかなように、本発明の反射防止材料はいずれも良好な特性が得られているのに対し、比較例 9, 10, 12 の反射防止材料では、いずれも反射率および画像コントラストに問題を有し、加えて、比較例 10 は耐摩耗性と耐薬品性に劣り、また、比較例 12 は臨界表面張力が大きく耐汚染性に問題を有する。さらに、比較例 11 は、耐光性が実用に耐え得るものではなかった。

以上説明したように本発明によれば、ディスプレイへの太陽光および蛍光灯等の外部光の映り込みを防止することにより優れた反射防止性を発揮し、画像コントラストを低下させることなく、ギラツキ等のない鮮明な画像を得ることができるとともに、光学的に安定で優れた耐摩耗性、耐薬品性、耐汚染性を示し、かつ、優れた耐光性を示す反射防止材料と偏光フィルムを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ハードコート層を設け、このハードコート層の表面にハードコート層の屈折率よりも低い屈折率を有する反射防止膜を設けた反射防止材料において、上記ハードコート層は、少なくともフルオレン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体を含有することを特徴とする反射防止材料。
2. 前記重合体がウレタン（メタ）アクリレート化合物を共重合成分とした共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止材料。
3. 前記ハードコート層が屈折率 1.6～2.7 のフィラーを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の反射防止材料。
4. 前記反射防止膜の臨界表面張力が 20 dyn/cm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の反射防止材料。
5. 請求項 1～4 のいずれかに記載の反射防止材料の前記透明基体の前記ハードコート層および前記反射防止膜が設けられていない他方の面に、偏光基体を介して保護材を積層したことを特徴とする偏光フィルム。
6. 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を重合成分とした重合体と高屈折率超微粒子とを少なくとも含有するハードコート層を設け、該ハードコート層上に屈折率を調整した単層もしくは複数層からなる反射防止膜を設けたことを特徴とする反射防止材料。
7. 前記ハードコート層に含有する前記高屈折率超微粒子の粒径は、30 nm 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の反射防止材料。

8. 前記反射防止膜表面の臨界表面張力は、 20 dy n / c m 以下であることを特徴とする請求項6または7に記載の反射防止材料。

9. 請求項6～8のいずれかに記載の反射防止材料の前記透明基体の前記ハードコート層および前記低屈折率層が設けられていない他方の面に、偏光基体を介して保護材を積層したことを特徴とする偏光フィルム。

10. 透明基体の片面もしくは両面に、直接または他の層を介して、放射線、熱、またはその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを少なくとも含有するハードコート層が設けられ、該ハードコート層上に反射防止膜が設けられたことを特徴とする反射防止材料。

11. 前記酸化チタンの結晶構造がルチル型であることを特徴とする請求項10に記載の反射防止材料。

12. 請求項10または11のいずれかに記載の反射防止材料の前記透明基体の前記ハードコート層および前記反射防止膜が設けられていない側の面に、偏光基体を介して保護材を積層したことを特徴とする偏光フィルム。

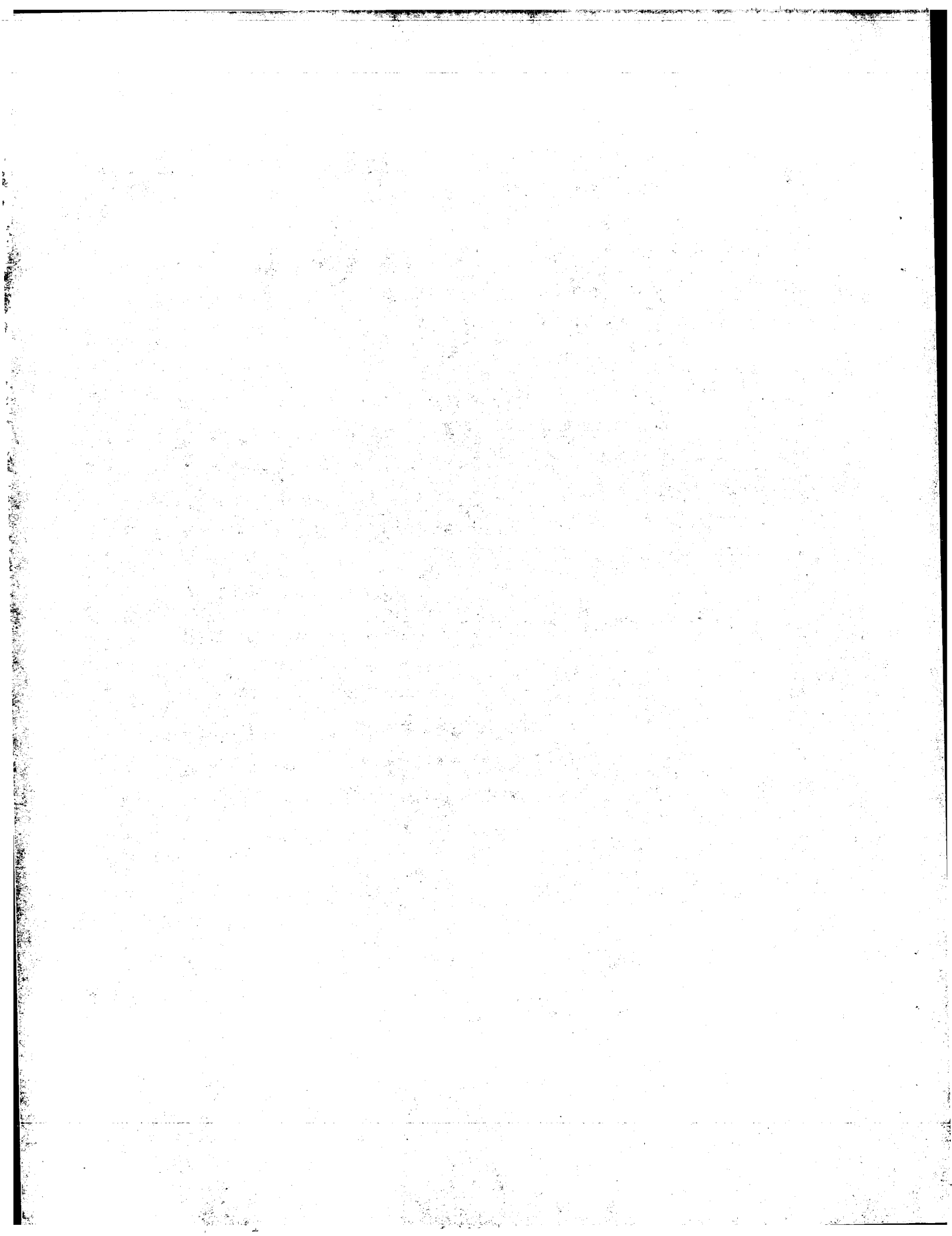


図 1

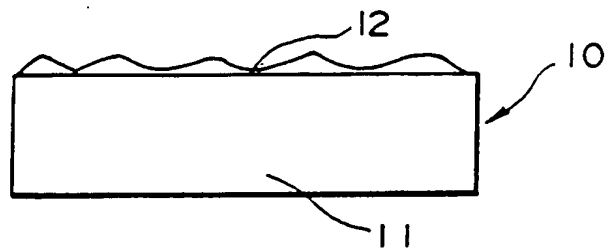


図 2

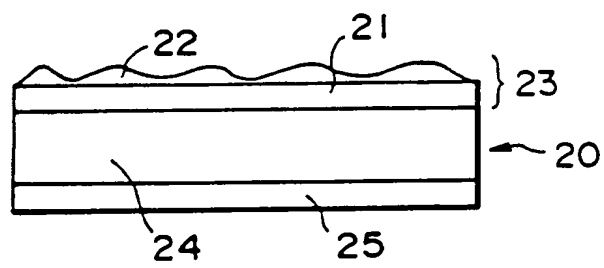
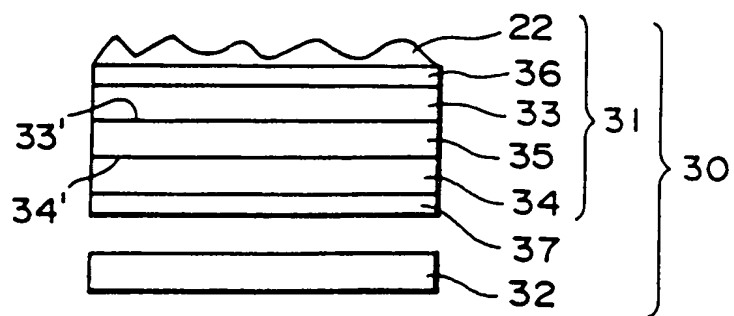


図 3



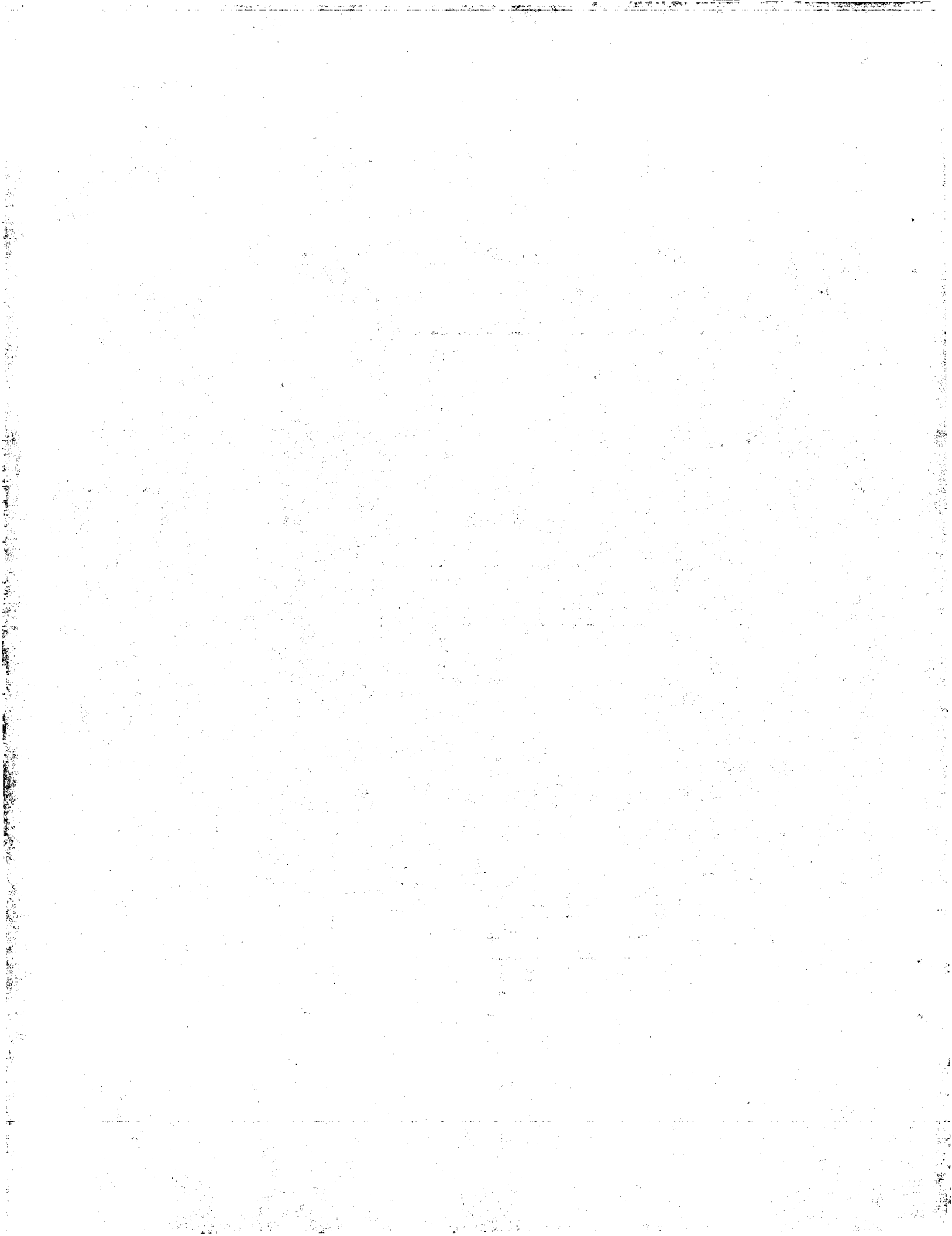


図 4

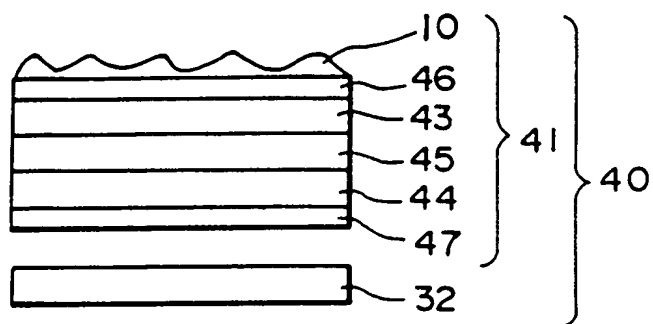
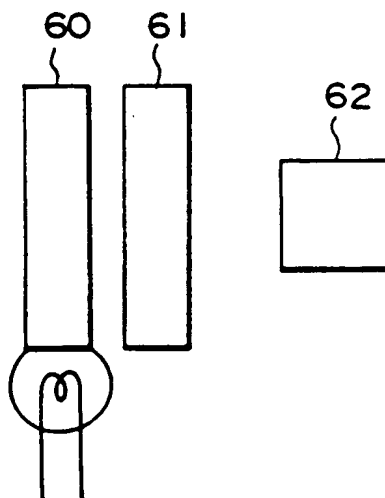


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G02B1/11, C09D133/06, C08F290/06, C08F220/30,
C08F220/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02B1/11, C09D133/06, C08F290/06, C08F220/30,
C08F220/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-241340, A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Par. Nos. [0002]-[0004], [0021]-[0032] (Family: none)	1, 2
Y	JP, 4-337307, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 November, 1992 (25.11.92), Par. Nos. [0013]-[0017] (Family: none)	1, 2
Y	JP, 10-239502, A (Oike Ind. Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98), Par. Nos. [0004]-[0011] (Family: none)	1, 2
Y	EP, 854202, A2 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 July, 1998 (22.07.98), page 6, line 6 to page 7, line 49 & JP, 10-230558, A, [0049]-[0066] & US, 5976684, A & TW, 347369, A & SG, 56023, A1 & KR, 98064202, A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
"E" earlier document but published on or after the international filing	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
date	step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
cited to establish the publication date of another citation or other	considered to involve an inventive step when the document is
special reason (as specified)	combined with one or more other such documents, such
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combination being obvious to a person skilled in the art
means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later	
than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 January, 2000 (26.01.00)Date of mailing of the international search report
08 February, 2000 (08.02.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05668

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1 to 5 relate to an antireflection material having a hard coating layer comprising a polymer containing a (meth)acrylate compound having a fluorine skeleton as a component thereof, and a polarizing film.
 2. Claims 6 to 9 relate to a antireflection material having a hard coating layer comprising a polymer containing a urethane (meth)acrylate compound as a component thereof and ultra fine particles having a high refractive index, and a polarizing film.
 3. Claims 10, 11 and 12 relate to an antireflection material having a hard coating layer comprising a resin being curable by means of radiation, heat or a combination thereof, and ultra fine particles of titanium dioxide which is surface-treated with an oxide or a hydroxide of at least one element selected from among silicon, zirconium, aluminum, tin and cesium.
-
1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
 2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
 3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
 4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05668

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B1/11, C09D133/06, C08F290/06, C08F220/30,
C08F220/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B1/11, C09D133/06, C08F290/06, C08F220/30,
C08F220/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-241340, A (新日鐵化学株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) [0002]-[0004], [0021]-[0032] (ファミリーなし)	1, 2
Y	J P, 4-337307, A (日本化薬株式会社) 25. 11月. 1992 (25. 11. 92) [0013]-[0017] (ファミリーなし)	1, 2
Y	J P, 10-239502, A (尾池工業株式会社) 11. 9月. 1998 (11. 09. 98) [0004]-[0011] (ファミリーなし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 00

国際調査報告の発送日

08.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

末政 清滋

2 V

7 6 1 7

電話番号 03-3581-1101 内線 6211

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 854202, A2 (ASAHI GLASS CO LTD) 22. 7月. 1998 (22. 07. 98) 第6頁第6行~第7頁第49行 JP, 10-230558, A, [0049]-[0066] &US, 5976684, A &TW, 347369, A &SG, 56023, A1 &KR98064202, A	1-3

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. 請求の範囲 1 から 5 は、フルオレン骨格を有するアクリレート化合物を重合成分とした重合体を含有するハードコート層を設けた反射防止材料、及び偏光フィルムに関するものである。
2. 請求の範囲 6 から 9 は、ウレタンアクリレート化合物を重合成分とした重合体と高屈折率超微粒子とを含有するハードコート層を設けた反射防止材料、及び偏光フィルムに関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る請求の範囲 1 から 5 について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第1ページの続葉(1) II欄の続き)

3. 請求の範囲10, 11, 12は、放射線、熱、またはその組み合わせにより硬化する樹脂と、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、錫およびセシウムの中から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいは水酸化物で表面処理された超微粒子酸化チタンを含有するハードコート層を設けた反射防止材料、及び偏光フィルムに関するものである